Zur Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten.

Inauguraldissertation

der

hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät
der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg i/Br.

zur

ACAD
LUGD.BAT
BIBL

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Lehramtspraktikant **Albert Enderle**
aus Pforzheim.

Stuttgart.
Hofbuchdruckerei Carl Hammer.
1912.

Dekan:

Geh. Hofrat Prof. Dr. Stickelberger.

Referent:

Geheimrat Prof. Dr. Himstedt.

In dankbarem Andenken

an

meine lieben Eltern!

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung: Beobachtungstatsachen über elektrische und magnetische Doppelbrechung und Theorien derselben 1

I. Abschnitt: Verallgemeinerte molekulare Orientierungstheorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von Flüssigkeiten.

§ 1. Molekulare Orientierung durch ein langsam veränderliches elektrisches Feld 16

§ 2. Polarisation der Volumeinheit durch ein solches Feld 22

§ 3. Orientierungsverteilung und Polarisation diamagnetischer Flüssigkeiten durch ein Magnetfeld 27

§ 4. Eigenschwingungen der gebundenen Elektronen . . 29

§ 5. Elektronenschwingungen unter Einwirkung einer Lichtwelle. — Brechungsindizes 32

§ 6. Relative Verzögerung der ausserordentlichen und ordentlichen Welle 40

§ 7. Verhältnis der absoluten Verzögerungen. — Berücksichtigung der Elektro- und Magnetostriktion . . . 46

§ 8. Doppelbrechung im Falle ursprünglicher molekularer Momente 51

II. Abschnitt: Verallgemeinerte Elektronentheorie der elektrischen Doppelbrechung von Voigt.

§ 1. Eigenschwingungen der Elektronen bei erweitertem quasielastischem Potential 54

§ 2. Elektronenschwingungen in einer Lichtwelle und Doppelbrechung im Falle zentrischer Moleküle von rhombischer oder Rotationssymmetrie 58

§ 3. Lichtfortpflanzung in Medien mit azentrischen Molekülen von rhombischer Symmetrie 67

§ 4. Lichtfortpflanzung in Medien mit azentrischen Molekülen von Rotationssymmetrie 74

Schluss 81

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545318_0171

Einleitung.

Ein geradlinig polarisierter Lichtstrahl, der eine im elektrischen Felde befindliche, staubfreie, isolierende Flüssigkeit senkrecht zur Gefässwand und zur Feldrichtung durchsetzt und dessen Polarisationsebene gegen die elektrischen Kraftlinien geneigt ist, tritt elliptisch polarisiert aus. Dies erklärt sich durch eine relative Verzögerung der parallel und senkrecht zu den Kraftlinien polarisierten Schwingungskomponenten. Die ausserhalb des elektrischen Feldes einfach brechende Flüssigkeit verhält sich in demselben ähnlich wie eine Platte aus einem optisch einachsigen Kristall, dessen Achse in der Feldrichtung liegt. Diese im Jahre 1875 von Kerr[1]) entdeckte Erscheinung nennt man kurz elektrische Doppelbrechung. Wie bei der Doppelbrechung in Kristallen bezeichnen wir die parallel zu den Kraftlinien (der optischen Achse) polarisierte Welle als ordentliche, die senkrecht dazu polarisierte als ausserordentliche Welle. Betrachtet man die Differenz der Brechungsindizes dieser Wellen als Mass der Doppelbrechung, so ist die elektrische Doppelbrechung des Nitrobenzols, einer von den am stärksten elektrisch doppelbrechenden Flüssigkeiten, in den stärksten elektrischen Feldern nur ungefähr $^1/_{100}$ von der Doppelbrechung des Quarzes. Mit den Gesetzmässigkeiten des Kerrschen Phänomens zeigt die im Jahre 1907 von Cotton und Mouton[2]) gemeinsam gefundene Doppelbrechung reiner diamagne-

[1]) J. Kerr, Phil. Mag. (4) 50, S. 446, 1875.

[2]) A. Cotton und H. Mouton, Ann. d. Chim. et d. Phys., S. 153 u. 194, 1910 (zusammenfassende Darstellung der mehrjährigen Forschungen). Vgl. Beibl. d. Ann. d. Phys. 34, S. 957, 1910.

tischer Flüssigkeiten im Magnetfelde, die magnetische Doppelbrechung, weitgehende Ähnlichkeit. Allerdings ist sie noch bedeutend schwächer als die elektrische Doppelbrechung. So zeigt z. B. das auch in dieser Beziehung sehr aktive Nitrobenzol in den stärksten realisierbaren Magnetfeldern kaum $^1/_{10000}$ von der Doppelbrechung des Quarzes.

Trotz ihrer Unscheinbarkeit besitzen diese beiden Arten accidenteller Doppelbrechung hohe theoretische Bedeutung, weil sie nicht durch Deformationen erklärbar sind, sondern als Folgen der direkten Einwirkung des elektrischen bezw. magnetischen Feldes auf die Lage der einzelnen Moleküle oder auf die Vorgänge in denselben angesehen werden müssen. Die Erscheinungen können nämlich nicht durch die Elektro- und Magnetostriktion verursacht sein, weil letztere in Flüssigkeiten nur in einer allseitig gleichen Dilatation oder Kontraktion bestehen und daher zwar den Brechungsindex ändern, aber keine Doppelbrechung hervorrufen können. Ebenso ist es ausgeschlossen, die Effekte auf Spannungen durch lokal wechselnde Strömungen zurückzuführen, da solche nur in zähen Flüssigkeiten auftreten können. Dementsprechend hat denn auch Brongersma[1]) nachzuweisen vermocht, dass die elektrische Doppelbrechung durch Strömungen infolge der Jouleschen Wärme, welche bei der nie gänzlich fehlenden Leitfähigkeit auftritt, nicht merklich beeinflusst wird. Darauf, dass es sich bei der elektrischen Doppelbrechung der Flüssigkeiten um eine direkte Feldwirkung handelt, deutet auch das Verhalten fester Körper im elektrischen Felde hin. Zwar die von Kerr[2]), Quincke[3]) und andern Forschern an Glas

[1]) M. H. Brongersma, Wied. Ann. 16, S. 222, 1882.
[2]) J. Kerr, Phil. Mag. (4) 50, S. 337, 1875; (5) 20, S. 363, 1886.
[3]) G. Quincke, Wied. Ann. 10, S. 533, 1880.

in ungleichförmigen Feldern beobachtete Doppelbrechung war möglicherweise durch Elektrostriktion und thermische Spannungen hervorgerufen; dagegen hat Pockels [1]) im Jahre 1893 den Nachweis erbracht, dass die zuerst von Röntgen [2]) und Kundt [3]) beobachteten Änderungen der Doppelbrechung piëzoelektrischer (azentrischer) Kristalle im elektrostatischen Felde nicht ausschliesslich durch die in einem solchen Felde eintretenden Deformationen bewirkt werden, sondern dass ausserdem eine direkte Beeinflussung der Lichtfortpflanzung durch das Feld stattfindet. Eine solche Einwirkung kann aber bei isotropen Körpern, insbesondere bei Flüssigkeiten, ebensowohl erfolgen als bei Kristallen. Dies ist um so wahrscheinlicher, als nunmehr Tauern [4]) nachgewiesen hat, dass die genannte Kerrsche Doppelbrechung in Glas dem Kerrphänomen in Flüssigkeiten völlig entspricht und wohl ebensowenig als das letztere auf Elektrostriktion zurückgeführt werden kann. Nicht zuletzt ist die scharf ausgeprägte Abhängigkeit der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von der chemischen Konstitution der Flüssigkeiten ein deutliches Zeichen dafür, dass diese Erscheinungen nicht auf mechanisch vermittelten, sondern auf direkten Wirkungen der Felder auf die Moleküle beruhen.

Von den Beobachtungstatsachen über die elektrische und magnetische Doppelbrechung kommt in erster Linie die Abhängigkeit von der Feldstärke in Betracht. Bei seinen Messungen über die elektrische

---

[1]) F. Pockels, Gött. Abhandl. 39, 1893.

[2]) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 18, S. 213 und 534, 1883; 19, S. 319, 1884.

[3]) A. Kundt, Wied. Ann. 18, S. 228, 1883.

[4]) Odo D. Tauern, Freiburger Dissertation 1909.

Doppelbrechung hat Kerr[1]) gefunden und Quincke[2]) und andere haben es bestätigt, dass

$$\frac{\Delta}{l} = BE_0^2,$$

wo E_0 die elektrische Feldstärke bedeutet, Δ den Gangunterschied der ausserordentlichen und ordentlichen Welle, l die Dicke der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht und B einen der Substanz eigentümlichen Faktor. Elmén[3]) hat bei schwachen Feldern Abweichungen von diesem Gesetze gefunden, welche indessen möglicherweise auf der unvollständigen Theorie der Messvorrichtung beruhen.[4]) Ist E_0 in absoluten elektrostatischen Einheiten, Δ in Wellenlängen, l in cm gemessen, so heisst B die »Kerrsche Konstante« der Flüssigkeit. Bezeichnet man die Brechungsindizes der ausserordentlichen und ordentlichen Welle mit n_1 und n_2, die Wellenlänge des angewandten Lichtes mit λ, so ist bekanntlich

$$\frac{\Delta}{l} = \frac{n_1 - n_2}{\lambda}.$$

Das Kerrsche Gesetz erhält dadurch die Form

$$\frac{n_1 - n_2}{\lambda} = BE_0^2. \qquad (1)$$

Für die magnetische Doppelbrechung ergibt sich aus den Messungen von Cotton und Mouton[5]) das genau entsprechende Gesetz. Beide Effekte sind also dem Quadrate der Feldstärke proportional.

Man darf nun aber nicht ausser acht lassen, dass die Kerrsche, sowie die Cotton-Moutonsche Kon-

---

[1]) J. Kerr, Phil. Mag. (5) 8, S. 85 und 229, 1879; (5) 9, S. 157, 1880.

[2]) G. Quincke, Wied. Ann. 19, S. 729, 1883.

[3]) G. W. Elmén, Phys. Review 20, S. 54; Ann. d. Phys. (4) 16, S. 350, 1905.

[4]) W. König, Ann. d. Phys. 28, S. 413, 1909.

[5]) A. Cotton und H. Mouton, l. c. S. 168.

stante von der Wellenlänge des benutzten Lichtes und von der Temperatur der Flüssigkeit abhängen. Die Kerrschen [1]) Versuche deuteten darauf hin, dass die Kerrsche Konstante proportional $1/\sqrt{\lambda}$ sei; Blackwell [2]) fand jedoch bei Schwefelkohlenstoff ein davon abweichendes Verhalten. In seiner auf der Annahme veränderter Anordnung der Moleküle beruhenden Theorie, welche noch besprochen werden wird, gelangte Havelock [3]) zu folgender Formel für die Dispersion der Doppelbrechung:

$$\frac{n_0 (n_1 - n_2)}{(n_0^2 - 1)^2} = C, \qquad (2)$$

worin n_0 bei Anwendung der Formel auf Flüssigkeiten deren Brechungsindex ausserhalb des elektrischen oder magnetischen Feldes bedeutet und C eine von der Wellenlänge unabhängige Konstante ist. Diese Formel wurde für die elektrische Doppelbrechung von Havelock [4]) selbst und von Hagenow [5]), für die elektrische sowohl wie magnetische Doppelbrechung von Cotton und Mouton [6]), von Skinner [7]) und Mc Comb [8]) experimentell geprüft und hat sich als eine befriedigende Darstellung der Tatsachen erwiesen, wenigstens in erster Annäherung.

Auch von der Temperatur hängen die beiden Erscheinungen in ganz ähnlicher Weise ab. Steigende Temperatur hat eine beträchtliche Abnahme der Konstanten zur Folge, wie für den elektrischen Fall von

[1]) J. Kerr, Rep. Brit. Ass. Edinb., S. 157, 1892.

[2]) H. L. Blackwell, Proc. of the Amer. Ac. of Arts and Sc., 41, S. 645, 1906.

[3]) T. H. Havelock, Proc. of the Roy. Soc. of London, A, 80, S. 28, 1908; vgl. Beibl. Ann. d. Phys. 32, S. 873, 1908.

[4]) T. H. Havelock, Phys. Rev. 28, S. 136, 1909.

[5]) C. F. Hagenow, Phys. Rev. 27, S. 196, 1908.

[6]) A. Cotton und H. Mouton, l. c., S. 194 und S. 235.

[7]) C. A. Skinner, Phys. Rev. 28, S. 228, 1909; 29, S. 541, 1909.

[8]) H. E. Mc Comb, Phys. Rev. 29, S. 525, 1909.

W. Schmidt[1]), für den magnetischen wieder von Cotton und Mouton[2]), Skinner[3]) und Mc Comb[4]) nachgewiesen worden ist. Theoretisch ist bemerkenswert, dass nach Cotton und Mouton der erhebliche Temperatureinfluss nicht auf die Dichteänderung der Flüssigkeit zurückgeführt werden kann.

Was zunächst die Kerrschen Konstanten betrifft, so unterscheidet man absolute und relative Bestimmungen. Bei letzteren handelt es sich um die Vergleichung mit einer Normalflüssigkeit. W. Schmidt[1]), Leiser[5]) und Lippmann[6]) haben nach der von Des Coudres[7]) angegebenen Kompensationsmethode zahlreiche solche Messungen an Kohlenstoffverbindungen ausgeführt. Dabei wird der beim Passieren einer ersten Zelle[8]) hervorgerufene Gangunterschied durch eine zweite in den Lichtweg eingeschaltete Zelle mit entgegengesetzter Wirkung und mit regulierbarer Feldstärke aufgehoben; die erste Zelle wird mit der Vergleichssubstanz und dann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, die zweite mit einer andern Flüssigkeit, deren Konstante nicht bekannt zu sein braucht. Aus den Messungen hat sich die Einteilung der dielektrischen Flüssigkeiten in solche mit positiver und mit negativer Kerrkonstante ergeben. Die erste Klasse verhält sich analog dem

---

[1]) W. Schmidt, Gött. Diss. 1901; Ann. d. Phys. 7, S. 142, 1902.

[2]) A. Cotton und H. Mouton, l. c.

[3]) C. A. Skinner, l. c.

[4]) H. E. Mc Comb, l. c.

[5]) R. Leiser, Abh. d. D. Bunsenges. f. ang. ph. Ch., Nr. 4, 1910; über eine Modifikation der Des Coudresschen Methode s. S. 12. Vgl. Beibl. Ann. d. Phys. 35, S. 480, 1911.

[6]) A. Lippmann, Zeitschr. f. Elektroch. 17, S. 15, 1911; vgl. Beibl. Ann. d. Phys. 35, S. 481, 1911.

[7]) Th. Des Coudres, Verh. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte, 65. Vers. Nürnberg, II. Teil, S. 67, 1893.

[8]) Gefäss mit parallelen Plattenelektroden.

Quarz, die andere analog dem Kalkspat, so dass man sie als elektrooptisch positiv und negativ unterscheidet. So ist z. B. der öfters als Normalsubstanz verwandte Schwefelkohlenstoff positiv; die absolute Bestimmung seiner Konstante für Natriumlicht bei Zimmertemperatur durch Tauern[1]) ergab $B = 31{,}98 \cdot 10^{-8}$, was mit einem früheren Quinckeschen[2]) Resultat genau übereinstimmt. Die Unterschiede der Konstanten verschiedener Substanzen sind auffallend gross. So übertrifft das Nitrobenzol den Schwefelkohlenstoff, der früher als am stärksten aktiv gegolten hat, um das 60-fache.[3]) Aus den Untersuchungen von W. Schmidt, Leiser und Lippmann geht mit zunehmender Deutlichkeit die Abhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung von der chemischen Konstitution hervor, so dass sich bereits mit ziemlich grosser Sicherheit allgemeine Beziehungen aufstellen lassen. Die magnetische Doppelbrechung besitzt einen nicht minder scharf ausgeprägten konstitutiven Charakter, welcher sich vor allem darin äussert, dass die zyklischen Verbindungen mit doppelter Bindung, in erster Linie die Benzolderivate, alle die Erscheinung zeigen und zwar sämtlich mit positiven Konstanten, während sie bei keiner einzigen Flüssigkeit aus der Fettreihe nachgewiesen werden konnte.[4])

Theorien der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung sind bereits mehrere veröffentlicht worden. Wir wollen dieselben charakterisieren und im Zusammenhang damit den Zweck der vorliegenden Arbeit angeben.

Im Jahre 1890 hat Pockels[5]) eine allgemeine

---

[1]) O. D. Tauern, l. c.; vgl. J. Lemoine, Compt. rend. 122, S. 835, 1896.

[2]) G. Quincke, Wied. Ann. 19, S. 729, 1883.

[3]) W. Schmidt, l. c.

[4]) A. Cotton und H. Mouton, l. c., S. 176.

[5]) F. Pockels, Neues Jahrb. f. Min., Beil. Bd. 7, S. 201, 1890.

Theorie der elektrooptischen Erscheinungen gegeben, indem er den Fall der optisch zweiachsigen Kristalle behandelte und sodann die Resultate für einachsige Kristalle und isotrope Körper spezialisierte. Diese älteste Theorie der elektrischen Doppelbrechung ist eine rein phänomenologische, da von keiner Hypothese über die Natur der beteiligten Vorgänge Gebrauch gemacht wird. Es wird nur die Annahme eingeführt, dass das optische Verhalten der Körper auch im elektrostatischen Felde noch den Fresnelschen Gesetzen entspricht, sodass auch nach eingetretener elektrooptischer Wirkung in dem Kristall ein Fresnelsches Ellipsoid existiert. Im Hinblick auf das Kerrphänomen interessiert uns die Spezialisierung der für die Bestimmungsstücke der Wellenfläche aufgestellten Ansätze für isotrope Körper. Man erhält dadurch Formeln, welche in den Komponenten der elektrischen Feldstärke quadratisch sind und zwei elektrooptische Konstanten, welche die absoluten Verzögerungen bestimmen, enthalten.

Pockels [1]) hat 1896 noch eine speziellere Theorie der elektrischen Doppelbrechung aufgestellt. Aus der Annahme, die Dielektrizitätskonstante sei eine quadratische Funktion der Feldstärke, leitet er auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie eine elektrische Doppelbrechung der isotropen Körper ab, welche wie die Kerrsche dem Quadrate der Feldstärke proportional ist. Wir heben hervor, dass hierbei im Unterschied von einer andern Theorie das äussere elektrische Feld und das elektrische Feld in der Lichtwelle gleichartig behandelt werden. Die Doppelbrechung ist positiv oder negativ, je nachdem die Dielektrizitätskonstante mit wachsender Feldstärke zu- oder abnimmt. Wenn die Grundannahme richtig

[1]) F. Pockels, Gött. Nachr., S. 102, 1896.

ist, so folgt aus der Kleinheit der Kerrschen Doppelbrechung, dass die Dielektrizitätskonstante sich mit der Feldstärke nur äusserst wenig ändern kann, und in der Tat konnte bisher eine solche Änderung nicht nachgewiesen werden. Anderseits kann ohne diesen Nachweis keine sichere Entscheidung zugunsten der Theorie getroffen werden. Nach den von Pockels erhaltenen Formeln beträgt die Geschwindigkeitsänderung der senkrecht zu den elektrischen Kraftlinien fortschreitenden ausserordentlichen Welle das Dreifache von derjenigen der ordentlichen, oder kürzer ausgedrückt, das Verhältnis der absoluten Verzögerungen ist gleich 3. Führt man statt der Lichtgeschwindigkeiten die Brechungsindizes ein, so ergibt sich die Relation

$$\frac{n_1 - n_0}{n_2 - n_0} = 3.$$

Nun hat allerdings Äckerlein [1]) bei seinen Beobachtungen an Nitrobenzol und Nitrotoluol gefunden, dass die ordentliche Welle eine Beschleunigung, die ausserordentliche hingegen eine etwa doppelt so grosse Verzögerung erfährt, wonach angenähert wäre

$$\frac{n_1 - n_0}{n_2 - n_0} = -2.$$

In Anbetracht der mannigfachen Fehlerquellen, denen die schwierigen Messungen über die absoluten Verzögerungen ausgesetzt sind, kann dieses Resultat jedoch nicht als unbedingt entscheidend gelten. Insbesondere müsste bei der Vergleichung der Theorie mit den Beobachtungstatsachen der Einfluss der Elektrostriktion auf den Brechungsindex berücksichtigt werden.

---

[1]) G. Äckerlein, Phys. Zeitschr. 7, S. 594, 1906 und 8, S. 117, 1907; vgl. ferner J. Cabannes, Le Radium 7, S. 364, 1910; Beibl. Ann. d. Phys. 35, S. 482, 1911.

Den andern Theorien der elektrischen, sowie denen der magnetischen Doppelbrechung liegen bestimmte Vorstellungen zugrunde über die Art, wie das elektrische, bezw. magnetische Feld auf die Moleküle einwirkt.

Nach der Havelockschen Theorie, auf welche bereits hingewiesen wurde, beruht die Doppelbrechung ganz allgemein auf der anisotropen räumlichen Anordnung der als isotrop gedachten Moleküle. Demnach müsste man annehmen, dass das elektrische und magnetische Feld die räumliche Verteilung der Moleküle ändern. Unseres Erachtens kann nun aber diese Vorstellung für die Flüssigkeiten keine Geltung besitzen, da die Flüssigkeitsmoleküle keine Ruhelage haben. Auch ist die Havelocksche Theorie nicht die einzige, welche auf die erwähnte, experimentell bestätigte Formel für die Dispersion der Doppelbrechung führt. Ferner sieht man sich gezwungen, den Kristallmolekülen ein anisotropes Verhalten zuzuschreiben, und darf den Molekülen der Flüssigkeiten wohl keine wesentlich andern Eigenschaften beilegen. Wir werden deshalb von der Havelockschen Hypothese keinen Gebrauch machen.

Voigt[1]) geht von der Annahme aus, dass die beiden Erscheinungen auf der Beeinflussung der Schwingungen der Elektronen durch das elektrische und magnetische Feld beruhen. Falls dies zuträfe, würden die magnetische Doppelbrechung und die magnetische Drehung der Polarisationsebene einander als transversales[2]), bezw. longitudinales Phänomen ent-

---

[1]) W. Voigt, Gött. Nachr., S. 330, 1898; Magneto- u. Elektrooptik, S. 374, 1908.

[2]) Bei den transversalen Phänomenen pflanzt sich das Licht senkrecht zu den elektrischen oder magnetischen Kraftlinien, bei den longitudinalen längs derselben fort. Wo nichts anderes bemerkt ist, handelt es sich um transversale Doppelbrechung.

sprechen, und beide magneto-optische Effekte würden mit dem Zeemanschen Phänomen zusammenhängen.[1]) Von dieser Anschauung geleitet, suchte Voigt nach dem elektrischen Analogon des Zeemaneffekts, welches in einer Verschiebung und Zerlegung der Emissions- und Absorptionslinien der Gase im elektrischen Felde bestehen würde. Nun ist es ihm zwar nicht gelungen, einen solchen Effekt festzustellen.[2]) Von der Vorstellung aus, welche man sich von den Eigenschwingungen der Elektronen gebildet hat, bleibt es darum dennoch wahrscheinlich, dass ein Einfluss des elektrischen Feldes auf die Elektronenschwingungen vorhanden ist, und wir werden darum die Hypothese für die Theorie der elektrischen Doppelbrechung im zweiten Teile vorliegender Untersuchung in Betracht ziehen.

Den Vorzug erteilen wir der Hypothese der molekularen Orientierung, welche für die elektrische Doppelbrechung 1898 von Larmor[3]), für die magnetische 1908 von Cotton und Mouton[4]) vorgeschlagen wurde. Wir schreiben also die beiden Erscheinungen vorwiegend dem orientierenden Einfluss des elektrischen und magnetischen Feldes auf die als anisotrop angenommenen Moleküle zu, welcher sich in einer infolge

---

[1]) Diese Bemerkung gilt auch für die magnetische Doppelbrechung von Na-Dampf (W. Voigt, Gött. Nachr., S. 329, 1898) und von Kristallen (J. Becquerel, Le Radium 4, S. 49 u. 328, 1907; 5, S. 5, 1908). Vgl. H. A. Lorentz, Enzykl. d. math. W. V, 22, S. 239. Die magn. Doppelbrechung der Flüssigkeiten kann allerdings quantitativ nicht in dieser Weise erklärt werden, wie Langevin gezeigt hat. P. Langevin, Le Radium 7, Sept. 1910, Kap. 11.

[2]) Vgl. jedoch P. Zeeman, Verh. Ak. van Wetensk. Amsterdam, 19, S. 957, 1911, wonach ein solcher Effekt auftritt, wenn zuvor ein magnetisches Feld wirksam ist.

[3]) J. Larmor, Phil. Trans. A, 190, S. 236, 1898.

[4]) A. Cotton und H. Mouton, l. c., S. 181 und S. 272.

der Wärmebewegung allerdings nur ganz geringen Auszeichnung der Feldrichtung äussern wird. Es gibt Beobachtungstatsachen, welche auf diese Hypothese hinleiten. So wird die Doppelbrechung, welche Meslin[1]) und Chaudier[2]) bei Flüssigkeiten mit mikroskopischen Suspensionen, z. B. von Borsäurepulver in organischen Flüssigkeiten, im elektrischen und magnetischen Felde beobachtet haben, offenbar durch die Orientierung der suspendierten Teilchen verursacht. Als Übergangsfall von dieser Orientierung sichtbarer Teilchen zur molekularen Orientierung ist der Majorana-Effekt[3]) anzusehen. So heisst die Doppelbrechung, welche kolloidale Eisenlösungen, z. B. alte Lösungen von Eisenoxyd, im Magnetfelde zeigen. Diese beruht nämlich nach den von Cotton und Mouton[4]) angestellten Untersuchungen auf allmählich entstandenen kristallinischen Molekülaggregaten der suspendierten Substanz, welche sich im Magnetfeld mit einer in ihnen ausgezeichneten Richtung parallel zu den Kraftlinien einstellen und dann ihre anisotropen optischen Eigenschaften äussern. Für diese Erklärung spricht auch der Umstand, dass die Doppelbrechung von dem Alter der Lösungen abhängt. Ferner lassen sich durch die molekulare Orientierung gewisse Versuchsergebnisse erklären, welche auf anderm Wege keine so einfache Deutung finden können. Die Abnahme der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung mit steigender Temperatur lässt sich vom Standpunkt dieser Hypothese aus von vornherein erwarten, da eine lebhaftere Wärmebewegung die

---

[1]) G. Meslin, Compt. rend. 136, S. 880 u. 1644; 146, S. 1208; 147, S. 1277; 149, S. 855 u. 986.

[2]) J. Chaudier, Ann. d. Chim. et d. Phys., 15, S. 67, 1908.

[3]) Qu. Majorana, Phys. Zeitschr. 4, S. 145, 1902.

[4]) A. Cotton und H. Mouton, Ann. d. Chim. et d. Phys., S. 145 und S. 289, 1907.

Orientierung der Moleküle erschweren wird. Wenn man die Doppelbrechung einzig und allein auf die Änderung der Elektronenfrequenzen zurückführen wollte, so würde man sich zu der Annahme genötigt sehen, dass der Einfluss des Feldes auf die Eigenfrequenzen von der Temperatur abhänge, während doch andererseits aus der Unveränderlichkeit der Spektrallinien auf die Unabhängigkeit der Frequenzen der die letzteren hervorrufenden Elektronenschwingungen von der Temperatur geschlossen werden muss.

Wenn es wahr ist, dass die Moleküle durch das elektrische oder magnetische Feld orientiert werden, so wird diese Wirkung ausser von der Natur der Atome auch von ihrer räumlichen Lagerung abhängen. Die Vorstellung von der molekularen Orientierung macht also die Verschiedenheit der Kerrschen Konstanten bei isomeren Verbindungen begreiflich, so z. B. die Tatsache, dass bei den Isomeren der Benzolreihe die Kerrkonstante der Metaverbindung in der Regel zwischen denen der Ortho- und Paraverbindung liegt.[1]) Da uns indessen die chemischen Strukturformeln kein Bild von der räumlichen Verteilung der Atome geben und da der Einfluss der Stellung oft von dem Einfluss, den die Natur des Atoms oder der Gruppe ausübt, stark überwogen wird, so müssen wir davon absehen, die Hypothese der molekularen Orientierung an weiteren Einzelfällen zu prüfen. Als Beispiel für den zweiten Grund führen wir an, dass die Kerrkonstante durch den Eintritt der Nitrogruppe in das Benzol auf mehr als das 800-fache gesteigert wird, während die Amidogruppe im Vergleich damit nur eine geringe Änderung bewirkt.[1]) Schliesslich findet durch die Orientierungshypothese,

[1]) R. Leiser, l. c., S. 49 und S. 46.

welche die elektrische und magnetische Doppelbrechung auf gleichartige Mechanismen zurückgeführt, der Parallelismus in der Gesetzmässigkeit der beiden Erscheinungen seinen theoretischen Ausdruck.

Die Gründe, durch welche sich die Hypothese der molekularen Orientierung empfiehlt, haben Langevin[1]) dazu veranlasst, dieselbe in ihre Konsequenzen zu verfolgen. Die Bedingung für eine Orientierung durch ein elektrisches oder magnetisches Feld ist die Anisotropie der Moleküle. Langevin macht die Annahme, dass die Moleküle in elektrischer, magnetischer und auch in optischer Beziehung die Symmetrie eines Rotationsellipsoids besitzen, und zwar soll in allen drei Fällen die Hauptsymmetrieachse dieselbe Richtung haben. Die orientierende Wirkung eines Feldes beruht dann darauf, dass die Polarisierbarkeit des Moleküls in der Richtung der Hauptachse und senkrecht dazu verschieden ist und infolgedessen das resultierende molekulare Moment im allgemeinen nicht in die Richtung des Feldes fällt. Für diese Annahme gestalten sich die Rechnungen, denen im übrigen die jetzt allgemein gebräuchliche Elektronentheorie der Dispersion zugrunde liegt, ziemlich einfach, und obwohl sie nur einem Spezialfall molekularer Anisotropie entspricht, zeigen die Folgerungen doch eine recht befriedigende Übereinstimmung mit den Tatsachen. Dies gilt z. B. für die Temperaturabhängigkeit, welche sich ja zur Entscheidung zwischen den Theorien besonders eignet. Sodann erscheint die Havelocksche Formel als ein spezieller Fall des Gesetzes für die Dispersion der Doppelbrechung. Nun wird aber die Langevinsche Annahme für Moleküle mit komplizierterem Bau nur selten zutreffen. Es bedarf daher einer Untersuchung, ob die günstigen Ergebnisse der

[1]) P. Langevin, Le Radium, 7, Sept. 1910.

Orientierungstheorie auch im Falle grösserer molekularer Anisotropie Geltung behalten oder inwieweit die verallgemeinerte Theorie zu andern Gesetzmässigkeiten führt.

Es soll daher im ersten Teile dieser Arbeit die Langevinsche Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung auf eine allgemeinere Grundlage gestellt werden, indem von der Annahme ausgegangen wird, dass die Moleküle der dielektrischen und diamagnetischen Flüssigkeiten in ihrem elektrischen, magnetischen und optischen Verhalten die Symmetrie von dreiachsigen Ellipsoiden besitzen. Im allgemeinsten Falle sind die Hauptachsensysteme für das elektrische, magnetische und optische Verhalten von einander verschieden; zur Vereinfachung der Rechnung wird jedoch im folgenden Koinzidenz derselben angenommen.

Bei der Untersuchung über das Verhältnis der absoluten Verzögerungen ziehen wir den Einfluss der Elektro- bezw. Magnetostriktion in Rechnung, was zur Prüfung der theoretischen Ergebnisse an den Beobachtungstatsachen notwendig ist.

Im zweiten Teil unserer Arbeit führen wir die Elektronentheorie der elektrischen Doppelbrechung, welche bisher von Voigt nur für ursprünglich isotrope Moleküle aufgestellt ist, unter derselben Annahme über den Symmetriegrad der Moleküle wie im ersten Teil durch, also für Moleküle von rhombischer Symmetrie. Die Resultate für das theoretisch sehr bedeutsame Verhältnis der absoluten Verzögerungen, wie sie sich bei der molekularen Orientierungstheorie, sowie bei der speziellen und verallgemeinerten Voigtschen Theorie ergeben, werden in Vergleich gezogen. Da sehr wahrscheinlich molekulare Orientierung und Beeinflussung der Elek-

tronenschwingungen zugleich stattfinden, so sind schliesslich die beiden Theorien der elektrischen Doppelbrechung zu kombinieren.

I. Abschnitt.

Verallgemeinerte molekulare Orientierungstheorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung.

---

§ 1. Molekulare Orientierung durch ein langsam veränderliches elektrisches Feld.

Nach den Versuchen von Abraham und Lemoine[1]), sowie von Baetge[2]) ist die Zeit zwischen dem Verschwinden des elektrischen Feldes und der elektrischen Doppelbrechung kürzer als 10^{-8} bezw. 10^{-6} sec. Im Vergleich mit der enormen Geschwindigkeit, womit demnach der elektrooptische Effekt den Änderungen des Feldes folgt, können die elektrischen Felder, denen die Flüssigkeiten ausgesetzt zu werden pflegen, als langsam veränderlich bezeichnet werden. Wir gebrauchen diese Bezeichnung, um diese Felder von den viel rascher veränderlichen elektrischen Feldern in den Lichtwellen zu unterscheiden. Einem langsam veränderlichen Felde folgt seine Wirkung auf die Moleküle so gut wie unmittelbar, und wir können somit in unsern Rechnungen die Feldstärke E_0 als eine konstante Grösse betrachten.

Während die Moleküle der isolierenden Flüssigkeiten nach der gewöhnlichen Anschauung ursprüng-

[1]) H. Abraham und J. Lemoine, Compt. rend. 120, S. 726, 1895 und 129, S. 206, 1899.

[2]) E. Baetge, Strassb. Dissert. 1907.

lich kein elektrisches Moment haben, werden sie durch das elektrische Feld polarisiert. Infolgedessen nimmt auch die Volumeinheit ein elektrisches Moment an, welches gleich der geometrischen Summe der Momente der Moleküle ist, die in der Volumeinheit vorhanden sind. Da die Moleküle vor Erregung des Feldes regellos orientiert waren, also ohne Bevorzugung einer bestimmten Richtung, so kann die Polarisation der Volumeinheit aus Symmetriegründen nur die Richtung des Feldes erhalten. Unter der Einwirkung des elektrischen Feldes ändern die Moleküle nur ihre Orientierung, d. h. führen Drehungen aus, dagegen bleiben sie regellos im Raume verteilt. Ein individuelles Molekül befindet sich nun wie in einer in die Substanz gegrabenen Hohlkugel, und wenn die Polarisation der Volumeinheit gleich A ist, so ist das auf ein Molekül wirkende sogenannte innere Feld [1])

$$E_1 = E_0 + \frac{4\pi}{3} A. \qquad (3)$$

Die Achsen des dreiachsigen Ellipsoids, durch welches wir uns ein Molekül in bezug auf sein elektrisches Verhalten ersetzt denken können, mögen mit der Feldrichtung die Winkel φ, χ, ψ bilden; die Feldkomponenten sind somit $E_1 \cos \varphi$, $E_1 \cos \chi$, $E_1 \cos \psi$. Diese mögen dem Molekül in den Achsenrichtungen die elektrischen Momente $\alpha_1 E_1 \cos \varphi$, $\alpha_2 E_1 \cos \chi$, $\alpha_3 E_1 \cos \psi$ erteilen. Die Konstanten α_1, α_2, α_3 charakterisieren die elektrische Anisotropie des Moleküls. Ihre Verschiedenheit voneinander hat zur Folge, dass das molekulare Moment in der Regel nicht in die Feldrichtung fällt. Daher sucht das an dem Molekül angreifende Kräftepaar das Molekül mit der Richtung seines elektrischen Moments in die Feldrichtung ein-

[1]) M. Abraham, Theorie der Elektrizität II, S. 258, 1908; H. A. Lorentz, Enz. d. math. Wiss. V, 14, 35 (Feld im Innern verschieden gestalteter Höhlungen).

zustellen. Da diese also vor den übrigen Richtungen bevorzugt ist, so werden sich die Moleküle ungleichmässig auf die möglichen Orientierungen verteilen. Diese Anisotropie der Orientierungsverteilung, welche wegen der Wärmebewegung nur gering sein wird, gilt es nun zu ermitteln, nicht nur um die Polarisation A berechnen zu können, sondern besonders deshalb, weil eben auf ihr die elektrische Doppelbrechung beruht.

Nach Boltzmann[1]) stellt sich in einem Gase, welches unter dem Einfluss von äussern Kräften steht, die ein Potential besitzen, ein statistisches Gleichgewicht her von der Art, dass nach eingetretener Temperaturgleichheit die Anzahl der Moleküle, welche bestimmte Lagen und Geschwindigkeiten besitzen, proportional ist mit

$$e^{-(w+u)\frac{1}{rT}}$$

wo w die potentielle, u die kinetische Energie eines Moleküls bedeutet. Mittels dieses Energieverteilungsgesetzes wollen wir die gestellte Aufgabe lösen. Die Anwendbarkeit desselben auf Flüssigkeiten könnte allerdings wegen der viel häufigeren Zusammenstösse der Moleküle fraglich scheinen, denn die in der kinetischen Gastheorie übliche Voraussetzung, dass die Moleküle während des grössten Teiles der Zeit frei fliegen, ist dann nicht mehr erfüllt. Anscheinend ist indes diese Annahme für die Gültigkeit des Satzes nicht wesentlich, wie denn auch Boltzmann[2]) selber ihn mit Erfolg auf ein System Flüssigkeit—Dampf angewandt hat. Ausserdem macht der Umstand, dass die Gasgesetze auch für die verdünnten Lösungen

[1]) L. Boltzmann, Über das Wärmegleichgewicht von Gasen, auf welche äussere Kräfte wirken, Wien. Ber. 72, S. 427, 1875; Wiss. Abh., her. von Fr. Hasenöhrl, II. Bd. S. 1, Leipzig 1909,

[2]) L. Boltzmann, Wiss. Abh., III. Bd. S. 642 (Nr. 129).

(osmotischer Druck) gelten, die Übertragbarkeit des Gesetzes auf Flüssigkeiten wahrscheinlich. Auf unsern Fall übertragen, wo die potentielle Energie nicht von dem Orte, sondern von der Orientierung der Moleküle abhängt, lautet der Boltzmannsche Satz so: Die Anzahl derjenigen Moleküle, deren Orientierung gegen das elektrische Feld durch Winkel zwischen den Grenzen φ, χ, ψ und $\varphi + d\varphi$, $\chi + d\chi$, $\psi + d\psi$ bestimmt ist, oder anders ausgedrückt, für welche die Richtung des äussern Feldes in den räumlichen Winkel $d\omega$ um die durch φ, χ, ψ bestimmte Richtung hineinweist, ist proportional mit

$$e^{-\frac{w}{rT}} d\omega,$$

wobei w die potentielle Energie des Moleküls (φ, χ, ψ) in bezug auf das elektrische Feld, T die absolute Temperatur der Substanz und r die auf ein Molekül bezogene Gaskonstante bedeuten. Für die potentielle Energie ergibt sich der Wert [1])

$$w = \frac{E_1^2}{2} (\alpha_1 \sin^2 \varphi + \alpha_2 \sin^2 \chi + \alpha_3 \sin^2 \psi).$$

Mit Rücksicht auf die auszuführenden Integrationen ist es zweckmässig, für die im Bogenmass gemessenen Winkel φ, χ, ψ die Polarkoordinaten 1, φ, ϑ einzuführen, wo φ seine Bedeutung behält (Fig. 1). Mittels der bekannten Beziehungen

$$\begin{aligned} \cos \chi &= \sin \varphi \cos \vartheta, \\ \cos \psi &= \sin \varphi \sin \vartheta, \end{aligned} \qquad (4)$$

und bei Verwendung der Abkürzungen

---

[1]) Ein polarisierbares System, welches das Moment K cos α unter dem Winkel α mit der Richtung des Feldes K annimmt, besitzt die potentielle Energie

$$K^2 \int_0^{\alpha} \sin \alpha \cos \alpha \, d\alpha = \frac{K^2}{2} \sin^2 \alpha.$$

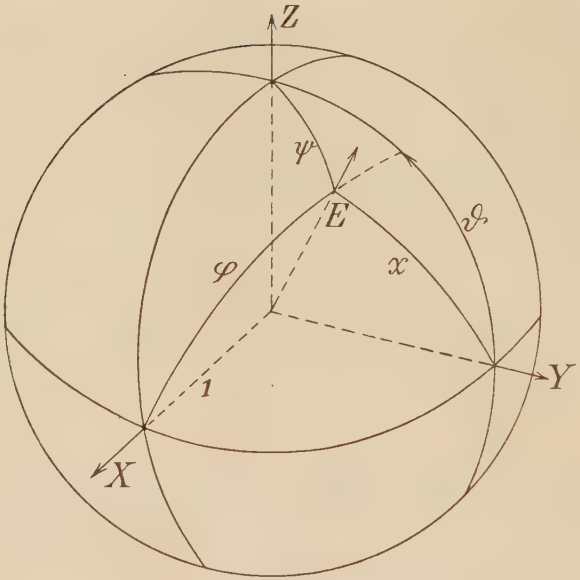

Fig. 1.

$$\mu = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2\,rT}\,E_1^2, \qquad \nu = \frac{\alpha_1 - \alpha_3}{2\,rT}\,E_1^2, \tag{5}$$

erhält man

$$-\frac{w}{rT} = \text{const.} - \sin^2\varphi\,(\mu\cos^2\vartheta + \nu\sin^2\vartheta).$$

Ferner hat man zu setzen

$$d\omega = \sin\varphi\,d\varphi\,d\vartheta.$$

So ergibt sich für die Anzahl dN der in der Volumeinheit vorhandenen Moleküle mit der oben definierten Orientierung die Gleichung

$$dN = Ce^{-\sin^2\varphi\,(\mu\cos^2\vartheta + \nu\sin^2\vartheta)}\sin\varphi\,d\varphi\,d\vartheta.$$

Wie wir zeigen werden, sind μ und ν selbst für die grössten realisierbaren Feldstärken sehr klein, so dass mit grosser Annäherung gesetzt werden kann

$$e^{-\sin^2\varphi\,(\mu\cos^2\vartheta\,+\,\nu\sin^2\vartheta)} = 1 - \sin^2\varphi\,(\mu\cos^2\vartheta + \nu\sin^2\vartheta).$$

Die Konstante C bestimmt sich dadurch, dass die Anzahl der Moleküle für die Gesamtheit der Wertepaare φ, ϑ gleich der Anzahl N der in der Volumeinheit enthaltenen Moleküle ist, also aus der Gleichung

$$N = C\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}[1 - \sin^2\varphi\,(\mu\cos^2\vartheta + \nu\sin^2\vartheta)]\sin\varphi\,d\varphi\,d\vartheta.$$

Wir machen darauf aufmerksam, dass wegen der Elektrostriktion N verschieden ist von der ursprünglichen Anzahl der Moleküle pro Volumeinheit; doch werden wir diesen Umstand erst an späterer Stelle in Rechnung ziehen. Da nun

$$\int_0^{\pi}\sin\varphi\,d\varphi = 2, \quad \int_0^{\pi}\sin^3\varphi\,d\varphi = \tfrac{4}{3},$$

$$\int_0^{2\pi}\sin^2\vartheta\,d\vartheta = \int_0^{2\pi}\cos^2\vartheta\,d\vartheta = \pi,$$

so erhält man in gleicher Annäherung wie bisher

$$C = \frac{N}{4\pi}\left(1 + \frac{\mu+\nu}{3}\right).$$

Setzt man diesen Wert von C in die Gleichung für dN ein und vernachlässigt wiederum die Glieder, welche in μ, ν vom zweiten Grade sind, so hat man die Formel für die Verteilung der molekularen Orientierungen im elektrischen Felde gefunden und damit die wesentliche Grundlage für die weiteren Untersuchungen:

$$dN = \frac{N\sin\varphi}{4\pi}[1 - \mu(\sin^2\varphi\cos^2\vartheta - \tfrac{1}{3}) - \nu(\sin^2\varphi\sin^2\vartheta - \tfrac{1}{3})]\,d\varphi\,d\vartheta. \quad (6)$$

Die den Langevinschen Rechnungen zugrundeliegende Verteilungsformel ist ein Spezialfall der obigen, welcher für $\alpha_2 = \alpha_3$ oder $\mu = \nu$ erhalten wird. Zufolge

der Formel (18) weicht die Verteilung der Orientierungen von der isotropen Verteilung, bei welcher

$$dN = \frac{N}{4\pi} \sin\varphi \, d\varphi \, d\vartheta, \qquad (7)$$

um Grössen ab, welche proportional sind mit μ und ν und somit dem Quadrat der Feldstärke.

§ 2. Polarisation der Volumeinheit durch ein langsam veränderliches elektrisches Feld.

Die Formel für die Orientierungsverteilung ermöglicht zunächst die Berechnung der Polarisation oder des elektrischen Moments A der Volumeinheit. Da dieses die Richtung des elektrischen Feldes erhält, so ist es gleich der algebraischen Summe der Projektionen der einzelnen molekularen Momente auf diese Richtung. Die Projektion des Moments eines beliebig orientierten Moleküls ist

$$(\alpha_1 \cos^2\varphi + \alpha_2 \cos^2\chi + \alpha_3 \cos^2\psi) \, E_1$$

und folglich die Polarisation

$$A = E_1 \int (\alpha_1 \cos^2\varphi + \alpha_2 \cos^2\chi + \alpha_3 \cos^2\psi) \, dN,$$

wobei die Summation über alle Moleküle in der Volumeinheit zu erstrecken ist. Benutzt man nun Gl. (4) und setzt

$$\begin{aligned} J_1 &= \frac{1}{N} \int \sin^2\varphi \cos^2\vartheta \, dN, \\ J_2 &= \frac{1}{N} \int \sin^2\varphi \sin^2\vartheta \, dN, \end{aligned} \qquad (8)$$

so wird

$$A = N E_1 \, [\alpha_1 - (\alpha_1 - \alpha_2) J_1 - (\alpha_1 - \alpha_3) J_2]. \qquad (9)$$

Es kommt also darauf an, J_1 und J_2 auszuwerten. Hierbei hat man für dN den Wert zu nehmen, welchen das Verteilungsgesetz (6) angibt; dadurch äussert die Anisotropie der Orientierungsverteilung ihren Einfluss auf die Polarisation. Es ergibt sich

$$J_1 = \frac{1}{4\pi}\left[\left(1 + \frac{\mu+\nu}{3}\right)\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\sin^3\varphi\cos^2\vartheta\,d\varphi\,d\vartheta - \mu\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\sin^3\varphi\cos^4\vartheta\,d\varphi\,d\vartheta\right.$$
$$\left. - \nu\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\sin^5\varphi\sin^2\vartheta\cos^2\vartheta\,d\varphi\,d\vartheta\right].$$

Beachtet man ausser den schon S. 21 genannten noch folgende bestimmte Integrale:

$$\int_0^{\pi}\sin^5\varphi\,d\varphi = \frac{16}{15},$$
$$\int_0^{2\pi}\cos^4\vartheta\,d\vartheta = \frac{3\pi}{4},$$
$$\int_0^{2\pi}\sin^2\vartheta\cos^2\vartheta\,d\vartheta = \frac{\pi}{4},$$

so findet man

$$J_1 = \tfrac{1}{3} - \tfrac{4}{45}\mu + \tfrac{2}{45}\nu.$$

Da

$$\int_0^{2\pi}\sin^2\vartheta\,d\vartheta = \int_0^{2\pi}\cos^2\vartheta\,d\vartheta, \quad \int_0^{2\pi}\sin^4\vartheta\,d\vartheta = \int_0^{2\pi}\cos^4\vartheta\,d\vartheta,$$

so ist ersichtlich, dass J_2 aus J_1 durch Vertauschung von μ und ν erhalten wird, also ist

$$J_2 = \tfrac{1}{3} + \tfrac{2}{45}\mu - \tfrac{4}{45}\nu.$$

Für verschwindendes Feld wird

$$J_1 = J_2 = \tfrac{1}{3}.$$

Indem wir die gefundenen Ausdrücke in die Gleichung für die Polarisation einsetzen und neben μ, ν noch verwenden

$$\varrho = \frac{\alpha_2 - \alpha_3}{2\,r\,T}\,E_1^2 = \nu - \mu \qquad (10)$$

so wird

$$A = N E_1\left[\frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3} + \frac{2}{45}\{\mu(\alpha_1 - \alpha_2) + \nu(\alpha_1 - \alpha_3) + \varrho(\alpha_2 - \alpha_3)\}\right]. \qquad (11)$$

Da selbst bei genauen elektrischen Messungen keine Abweichung von der Proportionalität zwischen dielektrischer Polarisation und Feldstärke bemerkbar

ist, so kann man die dielektrische Suszeptibilität $\varkappa$ in der Gleichung

$$A = \varkappa E_0$$

mit grosser Annäherung als konstant ansehen. Infolge der Relation (3) ist

$$E_1 = \left(1 + \frac{4\pi}{3}\varkappa\right) E_0;$$

das innere Feld ist also dem äussern proportional. Somit besteht auch Proportionalität zwischen A und E_1, und in dieser Annäherung folgt aus Gl. (11)

$$A = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3} N E_1.$$

Wendet man darauf die beiden vorigen Gleichungen an, so folgt

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = \frac{9\varkappa}{(3 + 4\pi\varkappa) N},$$

oder, wenn man die Dielektrizitätskonstante

$$K = 1 + 4\pi\varkappa$$

einführt,

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = \frac{9}{4\pi N} \frac{K-1}{K+2}. \qquad (12)$$

Zugleich folgt

$$E_1 = \frac{K+2}{3} E_0. \qquad (13)$$

Auf Grund der beiden letzten Gleichungen lässt sich eine obere Grenze von μ, ν, ϱ ermitteln, was wir wegen der erheblichen Unterschiede in den Dielektrizitätskonstanten und Molekulargewichten nur für zwei besondere Flüssigkeiten ausführen wollen, welche bei den Versuchen über den Kerr-Effekt häufig benutzt worden sind, für Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff. Jenes ist eine Substanz mit sehr grosser, dieser mit ziemlich kleiner Dielektrizitätskonstante. Da α_1, α_2, α_3 als positiv angesehen werden müssen [1]), so ist

$$|\alpha_1 - \alpha_2| < |\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3|.$$

[1]) Anders im Falle des Magnetismus.

Beim Übergang zu μ wollen wir statt r die Gaskonstante für ein Gramm-Molekül $R = 8{,}3 \cdot 10^7$ einführen. Bezeichnet man mit c die Konzentration der Substanz pro Volumeinheit in Molen (Dichtigkeit durch Molekulargewicht), so ist die auf die Masse in der Volumeinheit bezogene Gaskonstante

$$Nr = Rc.$$

Unter Beachtung von (12) und (13) kommt man zu der Ungleichung

$$|\mu| < \frac{(K-1)(K+2)E_0^2}{8\pi RcT}.$$

Die hieraus bestimmte Grenze gilt auch für ν und ϱ.

Die stärksten Felder bleiben unter 10^5 Volt/cm, betragen also ungefähr 300 absolute elektrostatische Einheiten. In beiden zu betrachtenden Fällen nehmen wir $T = 290$ und die Dichte gleich 1,2. Für Nitrobenzol ist $K = 36$; aus dem Molekulargewicht 123 und der Dichte folgt fast genau $c = {}^1/_{100}$. Man findet

$$|\mu| < {}^1/_{60}.$$

Schwefelkohlenstoff hat $K = 2{,}6$ und $c = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$. Der entsprechende absolute Wert von μ liegt unter ${}^1/_{10000}$.

Diese beiden Beispiele deuten darauf hin, dass die nach der Formel (6) von μ und ν abhängige Anisotropie der Orientierungsverteilung bei verschiedenen Flüssigkeiten von ganz verschiedener Grössenordnung sein kann, was den grossen Unterschieden zwischen den Kerrschen Konstanten sehr gut entspricht. Bei den Flüssigkeiten mit kleiner Dielektrizitätskonstante und einem Molekulargewicht wenig über 100, wo μ, ν, ϱ sicher kleiner als ${}^1/_{10000}$ sind, ist diese Anisotropie sehr schwach, was mit der Kleinheit der beobachteten elektrischen Doppelbrechung in Übereinstimmung steht.

Wir wollen in die Gleichung (11) die Grössen einführen:

$$\delta_{12} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}, \quad \delta_{13} = \frac{\alpha_1 - \alpha_3}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}, \quad \delta_{23} = \frac{\alpha_2 - \alpha_3}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}, \quad (14)$$

welche nach dem Gesagten dem absoluten Werte nach kleiner als 1 sind. Dann lautet die Formel für die Polarisation

$$A = NE_1 \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3} \left[1 + \frac{2}{15}\{\mu\,\delta_{12} + \nu\,\delta_{13} + \varrho\,\delta_{23}\}\right]. \quad (15)$$

Daraus ist deutlich ersichtlich, dass für Werte μ, ν, ϱ von der Ordnung $^1/_{10000}$ die Polarisation A ungemein wenig von dem direkten Verhältnis zu E_1 und folglich nach Relation (3) zu E_0 abweicht. Die Theorie steht also damit im Einklang, dass der Proportionalitätsfaktor $\varkappa$ von A mit E_0, die dielektrische Suszeptibilität, experimentell eine Konstante zu sein scheint, während er doch nach unserer Theorie streng genommen eine quadratische Funktion der elektrischen Feldstärke ist. Zufolge der Beziehung $K = 1 + 4\pi\varkappa$ besteht die quadratische Abhängigkeit von der Feldstärke auch für die Dielekrizitätskonstante. Die Annahme, welche Pockels seiner zweiten Theorie der elektrischen Doppelbrechung zugrunde gelegt hat, erscheint somit als eine Folgerung aus der Hypothese der molekularen Orientierung.

Die oberen Grenzen, welche wir für die absoluten Werte von μ, ν, ϱ bei Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff erhalten haben, legen die Vermutung nahe, dass hohe Dielektrizitätskonstanten eine verhältnismässig grosse Anisotropie der Orientierungsverteilung bedingen und weiterhin, wie sich zeigen wird, starke elektrische Doppelbrechung. Diese vermutliche Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und elektrischer Doppelbrechung scheint von der Erfahrung bestätigt zu werden; Leiser[1]) hat nämlich

[1]) R. Leiser, l. c. S. 53.

gefunden, dass die Flüssigkeiten mit sehr hoher Kerrkonstante meist auch eine grosse Dielektrizitätskonstante haben. Nach unserer Theorie ist bei solchen Flüssigkeiten wahrscheinlich auch der Einfluss der Feldstärke auf die Dielektrizitätskonstante viel erheblicher als bei den übrigen, so dass ein anderweitiger Nachweis desselben nicht gänzlich ausgeschlossen scheint.

§ 3. Orientierungsverteilung und Polarisation diamagnetischer Flüssigkeiten durch ein Magnetfeld.

Vermöge der Analogie mit dem elektrischen Fall lassen sich die Formeln für die Orientierungsverteilung und die Polarisation durch ein Magnetfeld leicht aufstellen.

Das Feld H influenziert ein molekulares diamagnetisches Moment mit den Komponenten $\beta_1 H \cos \varphi$, $\beta_2 H \cos \chi$, $\beta_3 H \cos \psi$, wobei β_1, β_2, β_3 negative Konstante sind. Zwischen innerem und äusserem Felde brauchen wir hier nicht zu unterscheiden, weil die magnetische Suszeptibilität, welche der dielektrischen analog ist, bei diamagnetischen Stoffen verschwindend klein ist. Die Vergleichung mit dem elektrischen Fall lässt erkennen, dass man die gesuchten Formeln durch Vertauschung von E mit H und von α_1, α_2, α_3 mit β_1, β_2, β_3 erhält. Den μ, ν, ϱ entsprechend führen wir ein

$$\mu' = \frac{\beta_1 - \beta_2}{2 r T} H^2, \quad \nu' = \ldots, \quad \varrho' = \ldots \qquad (16)$$

Dann lautet die Formel für die Verteilung der molekularen Orientierungen im Magnetfelde analog mit (6)

$$dN = \frac{N \sin \varphi}{4 \pi} [1 - \mu' (\sin^2 \varphi \cos^2 \vartheta - \tfrac{1}{3}) - \nu' (\sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta - \tfrac{1}{3})] \, d\varphi \, d\vartheta. \qquad (17)$$

Für die magnetische Polarisation der Volumeinheit erhält man entsprechend Gl. (15)

$$A' = NH\,\frac{\beta_1+\beta_2+\beta_3}{3}\left[1+\frac{2}{15}\left\{\mu'\Delta_{12}+\nu'\Delta_{13}+\varrho'\Delta_{23}\right\}\right]. \quad (18)$$

wo

$$\Delta_{hi} = \frac{\beta_h-\beta_i}{\beta_1+\beta_2+\beta_3}. \quad (19)$$

Bei den bisherigen Versuchen an diamagnetischen Stoffen hat sich eine Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $\varkappa'$ in der Gleichung

$$A' = \varkappa' H$$

von der Feldstärke nicht ergeben. Man kann daher mit grosser Genauigkeit setzen

$$\varkappa' = \frac{\beta_1+\beta_2+\beta_3}{3} N$$

oder

$$\beta_1+\beta_2+\beta_3 = \frac{3\varkappa'}{N}. \quad (20)$$

Ähnlich wie für μ, ν, ϱ die Gleichung (12), so kann die soeben erhaltene zur Ermittelung einer oberen Grenze für μ', ν', ϱ' dienen. Mittels der Ungleichung

$$|\beta_1-\beta_2| < |\beta_1+\beta_2+\beta_3|$$

folgt

$$|\mu'| < \frac{3\varkappa' H^2}{2RcT}.$$

Die höchsten Werte für H im elektromagnetischen C.G.S.-System gemessen liegen unter 10^5, $\varkappa'$ ist bei den diamagnetischen Flüssigkeiten kleiner als 10^{-6} und c ist bei der Mehrzahl der untersuchten Flüssigkeiten von der Grössenordnung $^1/_{100}$. Das Resultat ist

$$|\mu'| < {}^1/_{10000}.$$

Die durch die Formel (17) ausgedrückte Orientierungsverteilung im Magnetfelde weicht demnach immer nur verschwindend wenig von der isotropen ab, so dass sie nur auf optischem Wege, eben durch die magnetische Doppelbrechung, konstatiert werden kann. Führt man in die Gl. (18) $\varkappa'$ aus Gl. (20) ein, so erhält man

$$A' = \left[1+\frac{2}{15}(\mu'\Delta_{12}+\nu'\Delta_{13}+\varrho'\Delta_{23})\right]\varkappa' . H,$$

woraus zu ersehen ist, dass die magnetische Suszeptibilität, d. h. der Proportionalitätsfaktor von H, wegen der Kleinheit von μ', ν', ϱ' nur verschwindend wenig von der Anisotropie der Orientierungsverteilung beeinflusst wird und nur in ganz geringem Grade von der magnetischen Feldstärke abhängt. Das Resultat der Theorie bleibt demnach in Übereinstimmung mit der Erfahrung von der Konstanz der diamagnetischen Suszeptibilität.

§ 4. Eigenschwingungen gebundener Elektronen.

Nun wenden wir uns dem wesentlichen Teil unserer Aufgabe zu, welcher darin besteht, den Durchgang einer geradlinig polarisierten Lichtwelle durch eine Flüssigkeit mit anisotroper Verteilung der molekularen Orientierungen theoretisch zu untersuchen. Indem wir uns hierzu auf den Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie und der Elektronentheorie stellen, nehmen wir an, dass die sogenannten gebundenen Elektronen innerhalb der Moleküle Schwingungen ausführen. Gemäss der nach unserer Annahme bestehenden molekularen Anisotropie erfolgen diese Schwingungen in anisotropen quasielastischen Feldern. Die quasielastischen Kraftkomponenten nach den molekularen Achsen sind also voneinander verschieden, und für die Eigenschwingungen gelten die Gleichungen

$$m\xi'' + k_1\xi = 0,\quad m\eta'' + k_2\eta = 0,\quad m\zeta'' + k_3\zeta = 0. \quad (21)$$

Darin bedeuten ξ, η, ζ die Schwingungskomponenten nach den Koordinatenachsen, k_1, k_2, k_3 die entsprechenden Parameter des quasielastischen Feldes, m die träge »Masse« eines Elektrons. Die dämpfende Kraft, unter welcher das schwingende Elektron ausserdem noch steht, wollen wir vernachlässigen, was nach der allgemeinen Theorie der Dispersion und Absorption der

Beschränkung auf Spektralbereiche von vollkommener Durchsichtigkeit entspricht.

Unter diesen Umständen hat die Eigenfrequenz jeder Schwingungskomponente einen andern Wert, es ist nämlich

$$\omega_{0\xi} = \sqrt{\frac{k_1}{m}}, \quad \omega_{0\eta} = \sqrt{\frac{k_2}{m}}, \quad \omega_{0\zeta} = \sqrt{\frac{k_3}{m}}.$$

Ein Elektron, das sich nach den Gleichungen (21) bewegt, würde somit gleichzeitig drei Wellen mit verschiedener Schwingungszahl aussenden und ein Spektrum erzeugen, das aus einem Linientriplet besteht.

Wenn nun auf ein gebundenes Elektron das konstante elektrische Feld E_1 wirkt, so lauten die Bewegungsgleichungen des Elektrons

$$\left.\begin{aligned} m\xi'' + k_1\xi &= eE_1 \cos\varphi, \\ m\eta'' + k_2\eta &= eE_1 \cos\chi, \\ m\zeta'' + k_3\zeta &= eE_1 \cos\psi, \end{aligned}\right\} \qquad (22)$$

wobei e die Ladung des Elektrons ist und φ, χ, ψ wie bereits früher die Neigungswinkel der molekularen Achsen gegen das konstante elektrische Feld bezeichnen. Durch dieses Feld wird das Elektron in eine neue Gleichgewichtslage verschoben, welche die Koordinaten ξ_0, η_0, ζ_0 haben möge. Beziehen wir nun die Eigenschwingungen, welche das Elektron in dem konstanten Felde E_1 ausführt, auf diese neue Ruhelage, setzen wir also

$$\xi = \xi_0 + x, \quad \eta = \eta_0 + y, \quad \zeta = \zeta_0 + z,$$

so folgen diese Eigenschwingungen den Gleichungen

$$mx'' + k_1 x = 0, \quad my'' + k_2 y = 0, \quad mz'' + k_3 z = 0.$$

Diese Gleichungen haben genau dieselbe Form wie diejenigen für die Eigenschwingungen des Elektrons ausserhalb des konstanten elektrischen Feldes, wie die Vergleichung mit (21) zeigt, folglich sind auch die Eigenfrequenzen nach den molekularen Achsen

dieselben wie zuvor. Unter der hier gemachten Voraussetzung, dass die Gl. (22) auch für die in einem starken konstanten elektrischen Felde stattfindenden Verrückungen gelten, bewirkt also ein solches Feld keine Änderung der Eigenfrequenzen, sondern nur eine Verlegung der Ruhelage. Dieses Ergebnis sei im Hinblick auf die später zu behandelnde Voigtsche Theorie besonders hervorgehoben.

Auf der Verschiebung der Elektronen durch das elektrische Feld beruht die elektrische Polarisation der Moleküle. Denn jede Verschiebung eines Elektrons erteilt dem betreffenden Molekül eine Änderung des elektrischen Moments, welche gleich ist dem Produkt aus der Verschiebung und der elektrischen Ladung. Für die Verschiebungskomponenten eines Elektrons in dem konstanten Felde E_1 ergeben sich aus den Gleichungen (22) die Werte

$$\xi_0 = \frac{e E_1 \cos \varphi}{k_1}, \quad \eta_0 = \frac{e E_1 \cos \chi}{k_2}, \quad \zeta_0 = \frac{e E_1 \cos \psi}{k_3} \quad (23)$$

und man erhält für die bei der Ermittelung der Orientierungsverteilung in Rechnung gesetzten Komponenten des molekularen elektrischen Moments die Ausdrücke

$$\alpha_1 E_1 \cos \varphi = E_1 \cos \varphi \sum \frac{e^2}{k_1}, \quad \text{u. s. f.},$$

wobei die Summation über alle positiven und negativen Elektronen des Moleküls erstreckt ist. Für die Proportionalitätsfaktoren α_1, α_2, α_3 folgen daraus ganz im Sinne unserer früheren Annahme die konstanten Werte

$$\sum \frac{e^2}{k_1}, \quad \sum \frac{e^2}{k_2}, \quad \sum \frac{e^2}{k_3}.$$

In seiner Theorie des Magnetismus hat Langevin [1]) auch die diamagnetische Polarisation der Moleküle elektronentheoretisch gedeutet.

[1]) P. Langevin, Journ. d. Phys., S. 678, 1905.

§ 5. Elektronenschwingungen unter Einwirkung einer Lichtwelle. — Brechungsindizes.

Wenn in eine Flüssigkeit eine ebene, geradlinig polarisierte Lichtwelle mit dem elektrischen Felde $\mathfrak{E}_0$ eintritt, so führen die Elektronen unter der Einwirkung dieses Feldes Schwingungen aus und erteilen dadurch den Molekülen und der Volumeinheit eine periodische Polarisation. Das durch $\mathfrak{E}_0$ und den Einfluss der Polarisation a der Volumeinheit zustande kommende, auf die Elektronen der einzelnen Moleküle wirkende Feld ist

$$\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}_0 + \frac{4\pi}{3} a.$$

Die durch das Feld $\mathfrak{E}_1$ erzwungenen Schwingungen eines Elektrons um seine Gleichgewichtslage im Felde E_1 oder H folgen den Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} m x'' + k_1 x &= e\mathfrak{E}_1 \cos\xi, \\ m y'' + k_2 y &= e\mathfrak{E}_1 \cos\eta, \\ m z'' + k_3 z &= e\mathfrak{E}_1 \cos\zeta, \end{aligned}\right\}$$

wobei ξ, η, ζ die Neigungswinkel von $\mathfrak{E}_1$ gegen die molekularen Achsen sind.

Da nun x, y, z periodische Funktionen der Zeit sein müssen mit derselben Frequenz ω wie $\mathfrak{E}_1$, so kann man für die Schwingungskomponenten Ausdrücke von der Form $Ce^{i\omega t}$ einsetzen und findet auf diese Weise die Lösungen

$$x = \frac{e\mathfrak{E}_1 \cos\xi}{k_1 - m\omega^2}, \quad y = \frac{e\mathfrak{E}_1 \cos\eta}{k_2 - m\omega^2}, \quad z = \frac{e\mathfrak{E}_1 \cos\zeta}{k_3 - m\omega^2}.$$

Diese Verschiebungskomponenten gestatten, die Polarisation eines beliebig orientierten Moleküls durch das elektrische Feld in der Lichtwelle zu berechnen. Da die periodische Polarisation a der Volumeinheit für die speziellen Lagen $\mathfrak{E}_1 \parallel E_1$ und $\mathfrak{E}_1 \perp E_1$, die im folgenden näher betrachtet werden, aus Symmetriegründen in die Richtung von $\mathfrak{E}_1$ fällt und auch in den übrigen Fällen, da die Doppelbrechung sehr

schwach ist, nur ganz wenig von dieser Richtung abweicht, so ist a gleich der algebraischen Summe der Projektionen der molekularen Momente auf die Richtung von $\mathfrak{E}_1$ zu nehmen. Den Beitrag eines einzelnen Moleküls findet man daher, indem man die Momente, welche durch die Elongationen der Elektronen erregt werden, auf diese Richtung projiziert. Da die Achsen des betrachteten Moleküls mit dem Vektor $\mathfrak{E}_1$ die Winkel ξ, η, ζ einschliessen, so ergibt sich für die gesuchte Projektion des molekularen Momentes

$$\sum e\,(x\cos\xi + y\cos\eta + z\cos\zeta)$$
$$= \sum e^2\,\mathfrak{E}_1\left(\frac{\cos^2\xi}{k_1 - m\omega^2} + \frac{\cos^2\eta}{k_2 - m\omega^2} + \frac{\cos^2\zeta}{k_3 - m\omega^2}\right),$$

wobei die Summation über sämtliche in dem Molekül enthaltene Elektronen auszudehnen ist. Da bei Molekülen von rhombischer Symmetrie für alle Elektronen eines Moleküls ξ, η, ζ dieselben sind, so kommt es darauf an, die Summen zu bilden:

$$\sigma_1 = \sum \frac{e^2}{k_1 - m\omega^2}, \quad \sigma_2 = \sum \frac{e^2}{k_2 - m\omega^2}, \quad \sigma_3 = \sum \frac{e^2}{k_3 - m\omega^2}. \tag{24}$$

Diese von der Frequenz ω der Lichtwelle abhängigen Grössen charakterisieren die optische Anisotropie des Moleküls in gleicher Weise wie α_1, α_2, α_3 die elektrische. Demgemäss gehen sie auch für den Fall sehr langsamer Schwingungen (kleines ω^2) in die auf Seite 31 angegebenen Ausdrücke für α_1, α_2, α_3 über. Nach Einführung von $\sigma_{1,2,3}$ lässt sich der Beitrag eines Moleküls zur Polarisation a so schreiben [1]):

$$\mathfrak{E}_1\,(\sigma_1\cos^2\xi + \sigma_2\cos^2\eta + \sigma_3\cos^2\zeta).$$

[1]) Bei beliebiger molekularer Anisotropie treten auch Glieder mit $\cos\xi\,\cos\eta$ u. s. w. auf, welche indessen, wie sich zeigen lässt, keinen Beitrag zur Polarisation der Volumeinheit liefern. Abgesehen davon, dass im allgemeinsten Falle die optischen Hauptachsen nicht mit den elektrischen koinzidieren und deshalb für die charakteristischen Konstanten σ keine so einfache Summendarstellung gilt, gibt daher der allgemeinste Fall nichts anderes, als der von uns behandelte.

Bevor wir die von dem Felde $\mathfrak{E}_1$ herrührende periodische Polarisation der Volumeinheit berechnen, müssen wir uns fragen, ob dieses Feld die von dem langsam veränderlichen elektrischen Felde E_1, bezw. von dem Magnetfelde H herbeigeführte Verteilung der molekularen Orientierungen in nennenswertem Masse modifiziert. Obwohl nach den oben erwähnten Versuchen von Abraham und Lemoine und von Baetge die Trägheit der molekularen Orientierung sehr gering ist, so liegt ihre untere Grenze wahrscheinlich doch bedeutend über der Schwingungsdauer des Lichts. Nehmen wir demgemäss an, die molekulare Orientierung vermöge dem äusserst rasch veränderlichen elektrischen Feld der Lichtwelle nicht zu folgen, so können wir, ganz abgesehen von der sehr geringen Intensität dieses Feldes, diejenige Orientierungsverteilung voraussetzen, welche durch das starke langsam veränderliche Feld E_1, bezw. durch das Feld H herbeigeführt worden ist. Dies bedeutet eine ungleichartige Behandlung der beiden jeweils beteiligten Felder. Hierin unterscheidet sich die Orientierungstheorie der elektrischen Doppelbrechung von den Theorien derselben Erscheinung von Pockels und von Voigt, bei welchen beide Felder als gleichberechtigt auftreten.

In der Gleichung

$$a = \mathfrak{E}_1 P = \mathfrak{E}_1 \int (\sigma_1 \cos^2 \xi + \sigma_2 \cos^2 \eta + \sigma_3 \cos^2 \zeta)\, dN'$$

bedeutet dN' die Anzahl der Moleküle von gleicher Orientierung gegen $\mathfrak{E}$ und E. Lässt man an die Stelle von ξ, η, ζ die Polarkoordinaten ξ, v treten, indem man unter Beibehaltung von ξ setzt

$$\cos \eta = \sin \xi \cos v, \quad \cos \zeta = \sin \xi \sin v, \quad (25)$$

und führt man ein

$$\mathfrak{J}_1 = \frac{1}{N} \int \sin^2 \xi \cos^2 v\, dN', \quad \mathfrak{J}_2 = \frac{1}{N} \int \sin^2 \xi \sin^2 v\, dN', \quad (26)$$

so wird

$$P = N\,[\sigma_1 - (\sigma_1 - \sigma_2)\,\mathfrak{J}_1 - (\sigma_1 - \sigma_3)\,\mathfrak{J}_2]. \quad (27)$$

Wir wollen die Richtungen auf die Richtung des konstanten Feldes E_1 bezw. H beziehen. Den Winkel zwischen $\mathfrak{E}_1$ und dieser festen Richtung nennen wir δ. Wir führen statt ξ, v die Winkel φ, ϑ, δ und ausserdem den Winkel ε ein, welchen die Ebene durch E_1 bezw. H und die X-Achse des Moleküls mit der Ebene durch die Feldrichtungen E_1 (H) und $\mathfrak{E}_1$ bildet.

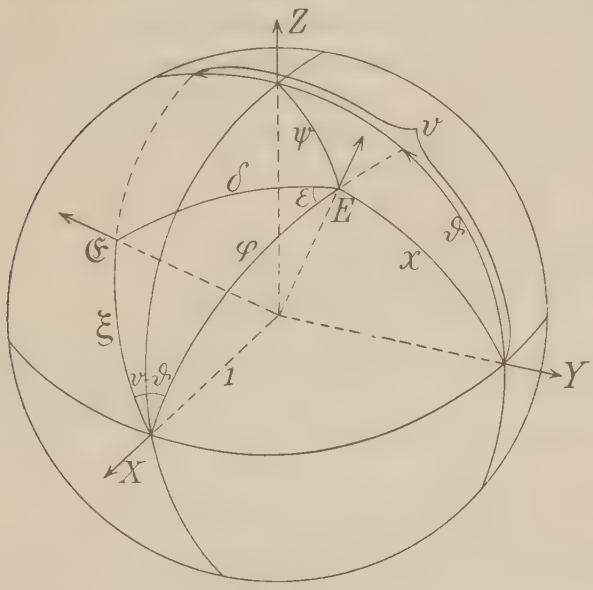

Fig. 2.

Wie aus der Fig. 2 ersichtlich ist, entsteht dabei ein sphärisches Dreieck X E $\mathfrak{E}$ mit den Seiten δ, ξ, φ.

Für den Winkel bei X gleich $v - \vartheta$ ergibt sich aus dem Sinussatz

$$\sin(v - \vartheta) = \frac{\sin\delta \sin\varepsilon}{\sin\xi}.$$

Ferner findet man

$$\cos(v - \vartheta) = \frac{\cos\delta \sin\varphi - \sin\delta \cos\varphi \cos\varepsilon}{\sin\xi}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich leicht:

$$\left.\begin{aligned}\sin\xi\cos v &= \cos\delta\sin\varphi\cos\vartheta \\ &\quad -\sin\delta\cos\varphi\cos\vartheta\cos\varepsilon - \sin\delta\sin\vartheta\sin\varepsilon, \\ \text{sowie} \\ \sin\xi\sin v &= \cos\delta\sin\varphi\sin\vartheta \\ &\quad -\sin\delta\cos\varphi\sin\vartheta\cos\varepsilon + \sin\delta\cos\vartheta\sin\varepsilon\end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Aus den Ausdrücken für $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{J}_2$, welche sich auf Grund der Gl. (28) ergeben, kann man mit Rücksicht darauf, dass die Verteilung der Orientierungen rings um die bevorzugte feste Richtung des konstanten Feldes als Achse vollkommen gleich ist, den Winkel ε herausschaffen. Dies geschieht, indem man die Mittelwerte der Integranden für alle Werte von ε von 0 bis 2π bildet. Heissen diese Mittelwerte M_1 und M_2, so ist

$$\mathfrak{J}_1 = \frac{1}{N}\int M_1\,dN, \quad \mathfrak{J}_2 = \frac{1}{N}\int M_2\,dN,$$

wo dN nun der Ausdruck (6) ist.

Für den ersten Mittelwert gilt:

$$M_1 = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}(\cos\delta\sin\varphi\cos\vartheta - \sin\delta\cos\varphi\cos\vartheta\cos\varepsilon - \sin\delta\sin\vartheta\sin\varepsilon)^2\,d\varepsilon.$$

Wenn man beachtet, dass

$$\int_0^{2\pi}\sin\varepsilon\,d\varepsilon = \int_0^{2\pi}\cos\varepsilon\,d\varepsilon = 0,$$

$$\int_0^{2\pi}\sin^2\varepsilon\,d\varepsilon = \int_0^{2\pi}\cos^2\varepsilon\,d\varepsilon = \pi,$$

$$\int_0^{2\pi}\sin\varepsilon\cos\varepsilon\,d\varepsilon = 0,$$

so findet man nach einer leichten Umformung:

$$M_1 = \frac{\sin^2\delta + (3\cos^2\delta - 1)\sin^2\varphi\cos^2\vartheta}{2}.$$

M_2 wird aus M_1 erhalten, indem man $\cos^2\vartheta$ durch $\sin^2\vartheta$ ersetzt.

Daraus ergeben sich für $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{J}_2$ die Gleichungen

$$\mathfrak{J}_1 = \frac{1}{2N}\left[\int \sin^2\delta \, dN + \int (3\cos^2\delta - 1)\sin^2\varphi\cos^2\vartheta \, dN\right],$$
$$\mathfrak{J}_2 = \frac{1}{2N}\left[\int \sin^2\delta \, dN + \int (3\cos^2\delta - 1)\sin^2\varphi\sin^2\vartheta \, dN\right].$$

Da bei den auszuführenden Summationen δ konstant ist, so folgt mit Rücksicht auf die Definitionen (8)

$$\mathfrak{J}_1 = \tfrac{1}{2}[\sin^2\delta + (3\cos^2\delta - 1)\,J_1],$$
$$\mathfrak{J}_2 = \tfrac{1}{2}[\sin^2\delta + (3\cos^2\delta - 1)\,J_2].$$

Im Falle des Magnetismus stehen in J_1 und J_2, deren Werte auf S. 23 berechnet sind, μ', ν' statt μ, ν. Setzt man $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{J}_2$ in die Formel für P, so kommt man zu dem Resultat:

$$P = N\left[\{\sigma_1 - (\sigma_1 - \sigma_2)\,J_1 - (\sigma_1 - \sigma_3)\,J_2\}\cos^2\delta + \{\sigma_2 + \sigma_3 + (\sigma_1 - \sigma_2)\,J_1 + (\sigma_1 - \sigma_3)\,J_2\}\frac{\sin^2\delta}{2}\right].$$

Bei isotroper Orientierungsverteilung, wo $J_1 = J_2 = {}^1/_3$, ist $P_0 = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} N$, also unabhängig von δ. Bei anisotroper Verteilung, wie sie im elektrischen oder magnetischen Felde eintritt, hängt dagegen P von der Richtung des elektrischen Vektors der Lichtwelle ab und hierauf beruht gerade die elektrische sowie magnetische Doppelbrechung.

Im Hinblick darauf wollen wir P für einige wichtige Spezialfälle berechnen. Bei den Messungen der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung lässt man den Lichtstrahl senkrecht zum äusseren Felde durch die Flüssigkeit hindurchtreten. Dann fällt die ausserordentliche Schwingungskomponente von $\mathfrak{E}_1$ in die Richtung jenes Feldes, während die ordentliche normal zu demselben ist. Demnach ist für die ausserordentliche und ordentliche Welle δ gleich 0, bezw. ${}^\pi/_2$ zu setzen. Die entsprechenden Werte von P sind

$$\left.\begin{aligned} P_1 &= N[\sigma_1 - (\sigma_1 - \sigma_2)\,J_1 - (\sigma_1 - \sigma_3)\,J_2], \\ P_2 &= \frac{N}{2}[\sigma_2 + \sigma_3 + (\sigma_1 - \sigma_2)\,J_1 + (\sigma_1 - \sigma_3)\,J_2] \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

und man erkennt nun auch leicht, dass

$$P = P_1 \cos^2 \delta + P_2 \sin^2 \delta.$$

Setzt man für J_1 und J_2 ihre Werte ein und benutzt das in (10) definierte ϱ, so kann man auch schreiben

$$\left.\begin{aligned} P_1 &= \frac{N}{3}\left[\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\frac{2}{15}\{\mu(\sigma_1-\sigma_2)+\nu(\sigma_1-\sigma_3)+\varrho(\sigma_2-\sigma_3)\}\right], \\ P_2 &= \frac{N}{3}\left[\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3-\frac{1}{15}\{\mu(\sigma_1-\sigma_2)+\nu(\sigma_1-\sigma_3)+\varrho(\sigma_2-\sigma_3)\}\right]. \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

In dem allgemeinen Fall, wo die Lichtwelle unter dem beliebigen Winkel γ zur Richtung des konstanten Feldes die Flüssigkeit passiert, gilt für die ordentliche Welle wieder der Wert P_2. Für die ausserordentliche Welle hingegen, deren elektrischer Vektor in der durch die konstante Feldrichtung und den Strahl gelegten Ebene schwingt, ist $\delta = \pi/2 - \gamma$ und folglich

$$P_3 = P_1 \sin^2 \gamma + P_2 \cos^2 \gamma.$$

Nach der Lorentzschen Dispersionstheorie [1]) besteht zwischen P und dem Brechungsindex n die Beziehung

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} P. \quad (31)$$

Daraus ergeben sich die Formeln für den gewöhnlichen, den ausserordentlichen und ordentlichen Brechungsindex. Diese lauten, wenn man in die Gleichungen (30) einführt

$$\delta^0_{h1} = \frac{\sigma_h - \sigma_i}{\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3}, \quad (32)$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} &= \frac{4\pi N}{9}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3), \\ \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} &= \frac{4\pi N}{9}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)\left[1+\frac{2}{15}(\mu\delta^0_{12}+\nu\delta^0_{13}+\varrho\delta^0_{23})\right], \\ \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} &= \frac{4\pi N}{9}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)\left[1-\frac{1}{15}(\mu\delta^0_{12}+\nu\delta^0_{13}+\varrho\delta^0_{23})\right]. \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Für den Brechungsindex n_3 des ausserordentlichen Strahls, der sich unter dem Winkel γ gegen

[1]) P. Langevin, Radium VII, Sept. 1910, Kap. 5; P. Drude, Optik 1906, S. 381.

das Feld E_0 fortpflanzt, gilt auf Grund der Gleichung für P_3:

$$\frac{n_3^2-1}{n_3^2+2} = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\sin^2\gamma + \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\cos^2\gamma. \quad (34)$$

Im Falle des Magnetismus sind statt μ, ν, ϱ einfach μ', ν', ϱ', zu schreiben.

In der Einleitung wurde eine elektrisch oder magnetisch doppelbrechende Flüssigkeit mit einem optisch einachsigen Kristall verglichen, dessen Achse der Isotropie in die Richtung der Kraftlinien fällt. Wir wollen nun prüfen, ob aus unserer Theorie ein derartiges Verhalten der Flüssigkeiten folgt.

Im bejahenden Falle müsste für eine Lichtwelle, die unter dem Winkel γ mit den Kraftlinien die Flüssigkeit durchsetzt, die Gleichung gelten

$$\frac{1}{n_3^2} = \frac{1}{n_1^2}\sin^2\gamma + \frac{1}{n_2^2}\cos^2\gamma.$$

Wir schreiben zur Abkürzung

$$\frac{n_h^2-1}{n_h^2+2} = Q_h,$$

woraus folgt

$$\frac{1}{n_h^2} = \frac{1-Q_h}{1+2Q_h}.$$

Demnach haben wir zu untersuchen, ob

$$\frac{1-Q_3}{1+2Q_3} = \frac{1-Q_1}{1+2Q_1}\sin^2\gamma + \frac{1-Q_2}{1+2Q_2}\cos^2\gamma. \quad (35)$$

Aus der Relation (34)

$$Q_3 = Q_1\sin^2\gamma + Q_2\cos^2\gamma$$

ergibt sich

$$\frac{1-Q_3}{1+2Q_3} = \frac{1-Q_1\sin^2\gamma - Q_2\cos^2\gamma}{1+2Q_3}$$

$$= \frac{1-Q_1}{1+2Q_3}\sin^2\gamma + \frac{1-Q_2}{1+2Q_3}\cos^2\gamma.$$

Nach unserer Theorie ist also

$$\frac{1-Q_3}{1+2Q_3} = \frac{1-Q_1}{1+2Q_1+2(Q_3-Q_1)}\sin^2\gamma + \frac{1-Q_2}{1+2Q_2+2(Q_3-Q_2)}\cos^2\gamma,$$

und diese Gleichung geht in die für die einachsigen Kristalle gültige Formel (35) über, wenn sich die Differenzen $2(Q_3 - Q_1)$ und $2(Q_3 - Q_2)$ neben $1 + 2Q_1$ und $1 + 2Q_2$ vernachlässigen lassen.

Nun lässt sich aber aus den Formeln (33) und (34) ersehen, dass die Differenzen $Q_3 - Q_1$ und $Q_3 - Q_2$ dem absoluten Wert nach kleiner sind als

$$\frac{4}{45}\frac{\pi N}{}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)(\mu\delta_{12}^0 + \nu\delta_{13}^0 + \varrho\delta_{23}^0).$$

Die Betrachtung der Formeln (33) und das S. 25 über μ, ν, ϱ Gesagte zeigt, dass dieser Ausdruck sehr klein ist gegen Q_1 und Q_2. Es gilt folglich für die Wellengeschwindigkeiten mit sehr grosser Annäherung dasselbe Gesetz wie bei den einachsigen Kristallen. Umsomehr trifft dies wegen der stets winzigen μ', ν', ϱ' für die magnetische Doppelbrechung zu.

§ 6. Relative Verzögerung der ausserordentlichen und ordentlichen Welle.

Wenn man die Gleichungen (33) für n_1 und n_2 voneinander abzieht, so findet man die relative Verzögerung, das Mass der Doppelbrechung. Nimmt man Rücksicht darauf, dass diese Brechungsindizes nur sehr wenig von n_0 verschieden sind, wie ja aus den obern Grenzen für μ, ν, ϱ und μ', ν', ϱ' hervorgeht, so erhält man

$$\frac{n_0(n_1 - n_2)}{(n_0^2 + 2)^2} = \frac{2\pi N}{135}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)(\mu\delta_{12}^0 + \nu\delta_{13}^0 + \varrho\delta_{23}^0),$$

oder bei Benutzung der ersten von den Formeln (33)

$$\frac{30\,n_0(n_1 - n_2)}{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)} = \mu\delta_{12}^0 + \nu\delta_{13}^0 + \varrho\delta_{23}^0. \qquad (36)$$

Führt man mit Rücksicht auf die Definitionen von μ, ν, ϱ in den Gl. (5) und (10) gemäss Gl. (14) δ_{hi} ein, so folgt

$$\frac{n_0(n_1 - n_2)}{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{60\,r\,T}(\delta_{12}\delta_{12}^0 + \delta_{13}\delta_{13}^0 + \delta_{23}\delta_{23}^0).$$

Benutzt man noch Gl. (12) und (13) und setzt zur Abkürzung

$$\delta_{12}\delta^0_{12} + \delta_{13}\delta^0_{13} + \delta_{23}\delta^0_{23} = \sum \delta\,\delta^0,$$

so ergibt sich:

$$\frac{n_0\,(n_1 - n_2)}{(n_0^2 - 1)\,(n_0^2 + 2)} = \frac{(K-1)\,(K+2)}{240\,\pi\,R\,c\,T}\,E_0^2 \sum \delta\,\delta^0. \quad (37)$$

Bei Benutzung von Gl. (20)

$$\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = \frac{3\,\varkappa'}{N}$$

findet man entsprechend für die magnetische Doppelbrechung:

$$\frac{n_0\,(n_1 - n_2)}{(n_0^2 - 1)\,(n_0^2 + 2)} = \frac{\varkappa' H^2}{20\,R\,c\,T} \sum \Delta\,\delta^0. \quad (38)$$

Es sei hervorgehoben, dass diese Resultate für die relative Verzögerung in dem speziellen Falle, wo die Moleküle sich mit Rotationskörpern um ihre Z-Achsen vergleichen lassen, in die von Langevin[1]) aufgestellten Formeln übergehen. In diesem Falle ist nämlich $k_1 = k_2$, somit $\alpha_1 = \alpha_2$ (vgl. S. 31) und $\sigma_1 = \sigma_2$ (Gl. 24); ebenso $\beta_1 = \beta_2$. Dadurch wird $\delta_{13} = \delta_{23}$, $\delta_{12} = 0$, entsprechend für δ^0_{hi} und Δ_{hi}. Man erhält infolgedessen einfach

$$\sum \delta\,\delta^0 = 2\,\frac{\alpha_1 - \alpha_3}{2\,\alpha_1 + \alpha_3} \cdot \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2\,\sigma_1 + \sigma_3}$$

und

$$\sum \Delta\,\delta^0 = 2\,\frac{\beta_1 - \beta_3}{2\,\beta_1 + \beta_3} \cdot \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2\,\sigma_1 + \sigma_3}.$$

In der Gl. (37) bietet sich uns das Mittel, um für die Kerrsche Konstante einen Ausdruck durch experimentell bekannte Grössen und $\Sigma\,\delta\,\delta^0$, welches den Einfluss der molekularen elektrischen und optischen Anisotropie repräsentiert, aufzustellen. Setzt man nämlich den aus dieser Gleichung entnommenen Wert von $n_1 - n_2$ in das unter (1) angegebene Kerrsche Gesetz ein, so erhält man:

[1]) P. Langevin, Le Radium 7, Sept. 1910, Kap. 6. In den Langevinschen Gl. (37) u. (38) fehlt jedoch rechts der Faktor 3.

$$B = \frac{(K-1)(K+2)(n_0^2-1)(n_0^2+2)}{240\,\pi R c T \lambda n_0} \sum \delta \delta^0. \quad (39)$$

Bei solchen Körpern, für welche die Maxwellsche Relation $n_0^2 = K$ erfüllt ist, vereinfacht sich dieser Ausdruck. In diesem Falle (für unendlich lange Wellen) kann man in den durch (24) definierten Summen σ_h die Glieder mit $m\omega^2$ vernachlässigen, so dass die σ_h in die α_h [1]) übergehen und $\delta^0_{hi} = \delta_{hi}$ wird. Dann ist

$$B = \frac{(K-1)^2 (K+2)^2}{240\,\pi R c T \lambda n_0} \sum \delta^2.$$

Wenn die molekulare Orientierungstheorie zulässig sein soll, so muss nach dem auf S. 26 über die δ_{hi} Gesagten die Ausrechnung von $\Sigma\delta^2$ unter Verwendung der empirischen Kerrschen Konstante einen absoluten Wert < 2 ergeben. Wir wollen diese numerische Prüfung an Schwefelkohlenstoff und Benzol vornehmen, für welche ziemlich genau $n_0^2 = K$. Für Natriumlicht ($\lambda = 589.10^{-7}$) ist bei Schwefelkohlenstoff $B = 32.10^{-8}$, $n_0 = 1{,}6$; ferner ist $c = 1{,}5.10^{-2}$, $K = 2{,}6$ und bekanntlich $R = 8{,}3.10^7$. Bei Benzol ist $B = 0{,}38.10^{-7}$, $n_0 = 1{,}5$, $K = 2{,}25$, $c = 1{,}10.10^{-2}$. Setzt man diese Werte in die letzte Gleichung ein, so erhält man als Wert von $\Sigma\delta^2$ für Schwefelkohlenstoff und Benzol 0,15 bezw. 0,024, also Zahlen < 2. Demnach kann die Theorie auf diese beiden Substanzen Anwendung finden. [2])

Auf analoge Weise wie oben findet man für die Cotton-Moutonsche Konstante den Ausdruck

$$B' = \frac{n_1 - n_2}{\lambda H^2} = \frac{\varkappa' (n_0^2-1)(n_0^2+2)}{20\,R c T \lambda n_0} \sum \Delta \delta^0. \quad (40)$$

Aus den Gleichungen (39) und (40) ergibt sich leicht das Verhältnis von B und B' oder auch:

$$\frac{\Sigma \Delta \delta^0}{\Sigma \delta \delta^0} = \frac{(K-1)(K+2)}{12\,\pi \varkappa'} \frac{B'}{B}. \quad (41)$$

[1]) Vgl. hierzu auch Gl. (12).

[2]) Bei Langevin ist nach Korrektur von Gl. (38) δ für CS_2 gleich 0,24, für C_6H_6 gleich 0,11.

Es lässt sich also das Verhältnis der Σ auf Grund von Beobachtungstatsachen berechnen. Wenn nun auch noch $\Sigma \delta \delta^0$ bekannt ist, so lässt sich die Prüfung auf die Zulässigkeit der molekularen Orientierungstheorie auch bezüglich der magnetischen Doppelbrechung anstellen.

Bei Schwefelkohlenstoff[1]) ist für Na-Licht in e. m. C. G. S.-Einheiten $B' = -5{,}6 \cdot 10^{-13}$; $\varkappa' = -0{,}77 \cdot 10^{-6}$. Da, wie gesagt, diese Substanz annähernd der Relation $n_0^2 = K$ Genüge leistet, so kann man $\delta^0_{hi} = \delta_{hi}$ setzen, und man findet

$$\frac{\Sigma \Delta \delta}{\Sigma \delta^2} = 0{,}44.$$

Aus unserm vorigen Resultat: $\Sigma \delta^2 = 0{,}15$ folgt dann $\Sigma \Delta \delta = 0{,}07$.

Bei Benzol ist $B' = 7{,}5 \cdot 10^{-13}$, $\varkappa' = -0{,}7 \cdot 10^{-6}$. Unter Benutzung dieser Grössen und der bereits genannten Werte von B und K ergibt sich

$$\frac{\Sigma \Delta \delta}{\Sigma \delta^2_{hi}} = -3{,}9$$

und zufolge der Gl. (41) erhält man $\Sigma \Delta \delta = -0{,}09$.

Die berechneten Werte sind absolut genommen < 3; bei Schwefelkohlenstoff und Benzol genügt also $\Sigma \Delta \delta$ der aus der Definition der Δ und δ folgenden Bedingung. Dass sich bei den beiden Substanzen $\Sigma \Delta \delta < \Sigma \delta^2$ ergeben hat, war zu erwarten, da die Δ_{hi} und δ_{hi} verschiedenes Vorzeichen haben können. Aus der Gl. (41) geht ferner hervor, dass das Verhältnis der konstanten B und B' für die gleiche Flüssigkeit im allgemeinen von der Wellenlänge abhängt, da die δ^0 Funktionen von ω sind. Erfahrungsgemäss besteht nach Cotton und Mouton bei einigen Substanzen Unabhängigkeit von λ; in diesen Fällen würde man also insofern mit der speziellen Langevinschen Annahme auskommen, für welche $\Sigma \delta \delta^0 : \Sigma \Delta \delta^0 = \delta_{13} : \Delta_{13}$, mithin unabhängig von λ ist.

Wie auf S. 5 der Einleitung erwähnt worden ist,

[1]) A. Cotton u. H. Mouton, Ann. chim. phys. 20, S. 212, 1910.

nehmen die Kerrschen und Cotton-Moutonschen Konstanten bei steigender Temperatur erheblich ab. Ein derartiges Verhalten der Konstanten folgt auch aus unserer Theorie, wie die Betrachtung der für B und B′ aufgestellten Ausdrücke lehrt. Da c, die Anzahl der Mole pro Volumeinheit, der Zahl N der Moleküle proportional ist, und da in unserer Theorie $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, die elektrischen Konstanten eines individuellen Moleküls, als von der Wärmebewegung unabhängig angesehen werden, so lässt sich zufolge von (12)

$$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{c} = \text{Const.}$$

in die Gleichung für die Kerrsche Konstante einführen. Aus der eben genannten Gleichung (12) geht hervor, dass K mit steigender Temperatur abnimmt, was auch die Erfahrung bestätigt. Dasselbe gilt nach Gl. (33) für n_0 und mithin für $\frac{n_0^2-1}{n_0}$. Aus alledem lässt sich erkennen, dass, während der Nenner von B proportional der absoluten Temperatur wächst, gleichzeitig der Zähler kleiner wird. Auf Grund von Gl. (40) und (20) lässt sich das Entsprechende für B′ zeigen.

Was die Abhängigkeit der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung von der Wellenlänge betrifft, so kann man in dem allgemeinen Falle, wo in einem Molekül mehrere Elektronengattungen vertreten und infolge davon σ_1, σ_2, σ_3 komplizierte Funktionen der Frequenz $\omega = 2\pi V^0/\lambda$ sind, kein einfaches Dispersionsgesetz erwarten. Unter der Annahme hingegen, dass das Molekül nur eine einzige Elektronenart enthält und die Doppelbrechung schwach ist, sah sich Langevin in dem von ihm behandelten Fall, wo sich die Moleküle mit Rotationsellipsoiden vergleichen lassen, zu der unter (2) angegebenen Havelockschen Formel geführt.

Es soll nun untersucht werden, ob diese Beziehung unter entsprechenden Bedingungen auch bei allgemeinerer molekularer Anisotropie noch besteht. Aus der ersten von den Gleichungen (33) folgt

$$n_0^2 + 2 = \frac{9\,(n_0^2 - 1)}{4\,\pi N\,(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)}.$$

Führt man den Ausdruck rechts unter Beachtung von (32) in die Formel (36) ein, so erhält man

$$\frac{n_0\,(n_1 - n_2)}{(n_0^2 - 1)^2} = \frac{3}{40\,\pi N}\,\frac{\mu(\sigma_1 - \sigma_2) + \nu\,(\sigma_1 - \sigma_3) + \varrho\,(\sigma_2 - \sigma_3)}{(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)^2}.$$

Setzen wir für einen Augenblick

$$\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = S,$$

so können wir für den zweiten Bruch auf der rechten Seite schreiben

$$\mu\,\frac{\frac{1}{\sigma_2} - \frac{1}{\sigma_1}}{\frac{1}{\sigma_1\,\sigma_2}\,S^2} + \nu\,\frac{\frac{1}{\sigma_3} - \frac{1}{\sigma_1}}{\frac{1}{\sigma_1\,\sigma_3}\,S^2} + \varrho\,\frac{\frac{1}{\sigma_3} - \frac{1}{\sigma_2}}{\frac{1}{\sigma_2\,\sigma_3}\,S^2}.$$

Ist die Anzahl der Elektronen von der bestimmten Gattung gleich p, so wird infolge von (24)

$$\sigma_1 = \frac{p\,e^2}{k_1 - m\,\omega^2}, \quad \sigma_2 = \frac{p\,e^2}{k_2 - m\,\omega^2}, \quad \sigma_3 = \frac{p\,e^2}{k_3 - m\,\omega^2},$$

und daher sind die Zähler $^1/_{\sigma_2} - {}^1/_{\sigma_1}$, $^1/_{\sigma_3} - {}^1/_{\sigma_1}$, $^1/_{\sigma_3} - {}^1/_{\sigma}$ von ω unabhängig. Wenn nun die optische Anisotropie des Moleküls so schwach ist, dass man sie in den Nennern vernachlässigen kann, indem man setzt

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3,$$

so wird $S^2/_{\sigma_1\,\sigma_2} = 9$ und so auch die beiden andern Nenner. Man findet dann

$$\frac{n_0\,(n_1 - n_2)}{(n_0^2 - 1)^2} = \frac{\mu\,(k_2 - k_1) + \nu\,(k_3 - k_1) + \varrho\,(k_3 - k_2)}{120\,\pi N\,p\,e^2}.$$

Dies ist aber nichts anderes als die Havelocksche Formel, da die rechte Seite in bezug auf ω oder λ konstant ist.

§ 7. **Verhältnis der absoluten Verzögerungen. — Berücksichtigung der Elektro- und Magnetostriktion.**

Man findet die absoluten Verzögerungen der ausserordentlichen und ordentlichen Welle, wenn man die erste der Formeln (33) von der zweiten und von der dritten abzieht und berücksichtigt, dass n_1 und n_2 sehr nahe bei n_0 liegen:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{n_0(n_1-n_0)}{(n_0^2+2)^2} &= \frac{4\pi N}{405}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)(\mu\delta_{12}^0+\nu\delta_{13}^0+\varrho\delta_{23}^0)\\
&= \frac{1}{45}\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}(\mu\delta_{12}^0+\nu\delta_{13}^0+\varrho\delta_{23}^0)\\
\frac{n_0(n_2-n_0)}{(n_0^2+2)^2} &= -\frac{2\pi N}{405}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)(\mu\delta_{12}^0+\nu\delta_{13}^0+\varrho\delta_{23}^0)\\
&= -\frac{1}{90}\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}(\mu\delta_{12}^0+\nu\delta_{13}^0+\varrho\delta_{23}^0).
\end{aligned}\right\} \quad (42)$$

Für das theoretisch wichtige Verhältnis der absoluten Verzögerungen folgt daraus

$$\frac{n_1-n_0}{n_2-n_0} = -2.$$

Zu diesem Schlusse ist auch Langevin gelangt; diese Beziehung besteht nun aber auch in dem allgemeinen Falle. Sie ist nichts anderes als die aus den Formeln (33) abzulesende von ω freie Gleichung

$$\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}+2\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}=3\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}$$

unter der Bedingung, dass die Hauptbrechungsindizes sehr wenig von dem ursprünglichen Brechungsindex verschieden sind.

Den Wert -2 nimmt das Verhältnis der absoluten Verzögerungen nur dann an, wenn man lediglich den Einfluss der molekularen Orientierung in Betracht zieht. In Wirklichkeit aber findet auch Elektro- oder Magnetostriktion statt, d. h. Dichteänderungen durch das elektrische oder magnetische Feld, und diese ändern auch die Brechungsindizes n_1, n_2. Es ist daher zu untersuchen, wie sich dann das Verhältnis der absoluten Verzögerungen gestaltet.

Die durch Elektrostriktion bewirkte kubische Dilatation [1]) ist

$$\Theta = \frac{1}{8\pi C} \frac{\partial K}{\partial \Theta} E_0^2, \qquad (43)$$

wobei C den Kompressionsmodul bedeutet. Bezeichnen wir die Anzahl der Moleküle pro Volumeinheit vor der Elektrostriktion mit N_0, so ist

$$N = N_0 (1 - \Theta).$$

Nun folgt aus Gl. (12):

$$\frac{3}{(K+2)^2} \frac{\partial K}{\partial \Theta} = -\frac{4\pi N_0}{9} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3).$$

Wegen der verschwindenden Kleinheit von Θ ist wieder nach (12) die rechte Seite gleich $-\frac{K-1}{K+2}$, so dass sich ergibt

$$\frac{\partial K}{\partial \Theta} = -\frac{(K-1)(K+2)}{3}.$$

Durch Einsetzung in die Gleichung (43) erhält man

$$\Theta = -\frac{(K-1)(K+2)}{24\pi C} E_0^2.$$

Die Formeln (33) für die Brechungsindizes nehmen nun folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned}
\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} &= \frac{4\pi N_0}{9} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3), \\
\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} &= \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \left[1 + \frac{2}{15} (\mu \delta_{12}^0 + \nu \delta_{13}^0 + \varrho \delta_{23}^0) + \frac{(K-1)(K+2)}{24\pi C} E_0^2 \right], \qquad (44 \\
\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} &= \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \left[1 - \frac{1}{15} (\mu \delta_{12}^0 + \nu \delta_{13}^0 + \varrho \delta_{23}^0) + \frac{(K-1)(K+2)}{24\pi C} E_0^2 \right].
\end{aligned}$$

Bei der Berechnung von $n_1 - n_2$ aus diesen Formeln fällt das Elektrostriktionsglied fort, dagegen treten in den Gleichungen für die absoluten Verzögerungen nebeneinander Glieder auf, welche der Orientierung

[1]) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 13, S. 385, 1881; G. Kirchhoff, Wied. Ann. 24, S. 52, 1885; F. Pockels, Enz. d. math. Wiss. V. 16, S. 361. Bei obiger Formel ist vorausgesetzt, dass die etwaige freie Flüssigkeitsoberfläche ausserhalb des Feldes liegt.

und der Elektrostriktion entsprechen und möglicherweise von gleicher Grössenordnung sind:

$$\left.\begin{aligned} \frac{18\,n_0\,(n_1-n_0)}{(n_0^2-1)\,(n_0^2+2)} &= \frac{2}{5}(\mu\delta^0_{12}+\nu\delta^0_{13}+\varrho\delta^0_{23})+\frac{(K-1)\,(K+2)}{8\,\pi\,C}E_0^2, \\ \frac{18\,n_0\,(n_2-n_0)}{(n_0^2-1)\,(n_0^2+2)} &= -\frac{1}{5}(\mu\delta^0_{12}+\nu\delta^0_{13}+\varrho\delta^0_{23})+\frac{(K-1)\,(K+2)}{8\,\pi\,C}E_0^2. \end{aligned}\right\} \quad (45)$$

Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass das Verhältnis der absoluten Verzögerungen gleich dem Verhältnis der rechten Seiten dieser Gleichungen ist. Um dasselbe zu berechnen und um die Einflüsse der molekularen Orientierung und der Elektrostriktion miteinander zu vergleichen, führen wir den Quotienten

$$q = \frac{5\,(K-1)\,(K+2)\,E_0^2}{8\,\pi\,C\,(\mu\,\delta^0{}_{12}+\nu\,\delta^0{}_{13}+\varrho\,\delta''_{23})}$$

ein; dann ist das Verhältnis der absoluten Verzögerungen

$$\frac{n_1-n_0}{n_2-n_0}=\frac{q+2}{q-1}.$$

Ferner ist das Verhältnis des Elektrostriktionsgliedes zu dem Orientierungsgliede für die Verzögerung der ausserordentlichen Welle gleich $q/_2$, für die der ordentlichen gleich $-q$. Mittels Gl. (36) und (1) findet man durch experimentell bestimmbare Grössen ausgedrückt

$$q=\frac{(K-1)\,(K+2)\,(n_0^2-1)\,(n_0^2+2)}{48\,\pi\,C\,\lambda\,n_0\,B}.$$

Wir wollen nun q für eine bestimmte Flüssigkeit berechnen. Im Hinblick auf die Äckerleinschen Messungen der absoluten Verzögerungen würden wir Nitrobenzol als Beispiel wählen, wenn es nicht an einer Bestimmung des Kompressionsmoduls fehlen würde. So wollen wir wieder den Schwefelkohlenstoff nehmen. Für $\lambda = 589\,.\,10^{-7}$ cm und bei 18° ist bekanntlich $B = 32\,.\,10^{-8}$. Auch C muss in absolutem Masse ausgedrückt werden; die Zusammendrückbarkeit durch 1 Atm. beträgt bei Schwefelkohlenstoff $89\,.\,10^{-6}$,

in absoluten C. G. S.-Einheiten ist daher $C = \frac{10132 \cdot 10^6}{89}$.
Ferner ist $n_0 = 1{,}63$, $K = 2{,}65$. Da hier nahezu $n_0^2 = K$, so ist

$$q = \frac{(K-1)^2 (K+2)^2}{48 \pi C \lambda n_0 B}.$$

Die Ausrechnung ergibt $q = 1{,}1$.

Folglich ist in dem betrachteten Falle das Elektrostriktionsglied bei der ausserordentlichen Welle ungefähr die Hälfte von dem Orientierungsgliede, bei der ordentlichen Welle etwas grösser als das Orientierungsglied. Die beiden Einflüsse sind also hier von ganz derselben Grössenordnung. Das Verhältnis der absoluten Verzögerungen wäre unter diesen Umständen [1]) gleich 31.

Es gibt also Fälle, wo das Verhältnis der absoluten Verzögerungen positiv ist, wo also n_0 nicht zwischen, sondern unter den Hauptbrechungsindizes n_1 und n_2 liegt. Aus den Gl. (45) lässt sich ersehen, dass ein solcher Fall dann eintritt, wenn das Elektrostriktionsglied dasjenige Orientierungsglied, welches zu ihm entgegengesetztes Vorzeichen hat, dem absoluten Wert nach übertrifft. Dass Äckerlein [2]) bei Nitrobenzol und o-Nitrotuluol das Verhältnis der absoluten Verzögerungen nahezu gleich — 2 gefunden hat, liegt wohl daran, dass der träge Elektrostriktionsvorgang den sehr schnellen Schwingungen des elektrischen Feldes nicht folgen konnte. [3]) Diese Vermutung ist umso wahrscheinlicher, als bei der magnetischen Doppelbrechung kolloidaler Eisenlösungen ein analoger Sachverhalt zweifellos vorliegt. Diese Doppelbrechung ist so stark, dass sie von Cotton

[1]) Die obige Berechnung erhebt nicht den Anspruch, quantitativ genau richtige Werte des Elektrostriktionseinflusses zu liefern, da sie die nicht allgemein bestätigte Lorentzsche Relation zwischen Dielektrizitätskonstante bezw. Brechungsindex und Dichte benutzt.

[2]) G. Äckerlein, Phys. Zeitschr. 7, S. 594 und 8, S. 117.

[3]) W. Voigt, Phys. Zeitschr. 7, S. 811, 1906.

und Mouton[1]) nach der Prismenmethode gemessen werden konnte. Das Verhältnis der absoluten Verzögerungen, welches sich hier auch zu — 2 ergab, konnte demnach nur sehr wenig von der minimalen Magnetostriktion des Lösungsmittels beeinflusst sein, sondern musste hauptsächlich auf der Orientierung der suspendierten anisotropen Molekülaggregate beruhen.

Um die analoge Untersuchung für die Magnetostriktion durchzuführen, haben wir in dem Elektrostriktionsgesetz die elektrische Feldstärke mit der magnetischen, die Dielektrizitätskonstante mit der magnetischen Permeabilität zu vertauschen und statt des absoluten elektrostatischen das magnetische Masssystem zu verwenden. So erhält man

$$\Theta = \frac{1}{2C} \frac{\partial \varkappa'}{\partial \Theta} H^2.$$

Benutzt man die Gleichung (20), wonach die magnetische Suszeptibilität $\varkappa'$ der Dichte proportional ist, so findet man

$$\Theta = - \frac{\varkappa' H^2}{2C}.$$

Wenn wir nun schreiben

$$q' = \frac{15 \varkappa' H^2}{2C (\mu' \delta^0_{12} + \nu' \delta^0_{13} + \varrho' \delta^0_{23})},$$

so wird

$$\frac{n_1 - n_0}{n_2 - n_0} = \frac{q' + 2}{q' - 1}.$$

Beachtet man die Gl. (36) und das empirische Gesetz der magnetischen Doppelbrechung, so findet man, dass

$$q' = \frac{\varkappa' (n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)}{4C \lambda n_0 B'}.$$

Für Schwefelkohlenstoff sind in die Gleichung für q' einzusetzen: $\varkappa' = -0{,}77 \cdot 10^{-6}$, $C = \frac{10132 \cdot 10^8}{89}$, $\lambda = 589 \cdot 10^{-7}$, $n_0 = 1{,}63$, $B' = -5{,}6 \cdot 10^{-13}$. Man findet $q' = 2{,}4$ und daraus folgt

$$\frac{n_1 - n_0}{n_2 - n_0} = 3{,}1.$$

[1]) A. Cotton u. H. Mouton, Ann. chim. phys. 11, S. 166, 1907.

Dieses Beispiel zeigt, dass man bei der Beurteilung der experimentell bestimmten absoluten Verzögerungen den Einfluss der Magnetostriktion ebensowenig wie den der Elektrostriktion ausser acht lassen darf.

§ 8. Doppelbrechung im Falle ursprünglicher molekularer Momente (Paramagnetismus).

Wie wir angenommen haben, werden bei den isolierenden und diamagnetischen Flüssigkeiten die molekularen Momente, welche die orientierende Wirkung des Feldes und die Doppelbrechung bedingen, durch das Feld influenziert. Es lässt sich nun die Frage stellen, welches optische Verhalten unserer Theorie zufolge Flüssigkeiten mit ursprünglichem elektrischem oder magnetischem molekularem Moment zeigen müssen. Nach der auf S. 31 erwähnten Langevinschen Theorie des Magnetismus besitzen die Moleküle der paramagnetischen Substanzen ein ursprüngliches magnetisches Moment; wir wollen daher für den Fall der paramagnetischen Flüssigkeiten die Rechnung durchführen.

Wird eine paramagnetische Flüssigkeit in ein Magnetfeld gebracht, so hat man, abgesehen von der Magnetostriktion, zwei Erscheinungen zu unterscheiden. Erstens findet infolge der Beeinflussung der Elektronenschwingungen durch das Magnetfeld eine diamagnetische Polarisation der Moleküle statt, wodurch die ursprünglichen molekularen Momente eine allerdings nur ganz geringe Änderung erfahren, und zweitens stellt sich auch hier eine anisotrope Orientierungsverteilung heraus, welche im Unterschied vom Falle der diamagnetischen Flüssigkeiten vorwiegend durch die ursprünglich vorhandenen molekularen Momente bedingt ist. Die Doppelbrechung, welche sich daraus ergeben wird, beruht also teils auf den zuletzt genannten paramagnetischen, teils auf einem diamagne-

tischen Vorgang. Die kleine Wirkung des letztern superponieren wir der Doppelbrechung, soweit sie auf die Orientierung der ursprünglichen paramagnetischen Momente zurückzuführen ist.

Wir können ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehmen, das ursprüngliche magnetische Moment M des Moleküls liege in der Richtung der ersten molekularen Achse. Dann besitzt das Molekül relativ zu dem Felde H die potentielle Energie

$$w = -MH\cos\varphi$$

und die Formel für die Verteilung der molekularen Orientierungen lautet bei Entwicklung bis auf Grössen 2. Ordnung

$$dN = \frac{N}{4\pi}\left[1 + q\cos\varphi + \frac{q^2}{2}(\cos^2\varphi - \tfrac{1}{3})\right]\sin\varphi\, d\varphi\, d\vartheta,$$

worin

$$q = \frac{MH}{rT}.$$

Die hiermit berechneten Integrale J_1 und J_2 unter (8) werden

$$J_1 = J_2 = \frac{1}{3}\left(1 - \frac{q^2}{15}\right).$$

Setzt man diese Werte in die Formeln (29) ein und benutzt das Lorentzsche Gesetz, so ergibt sich:

$$\frac{n_0(n_1 - n_2)}{(n_0^2 + 2)^2} = \frac{\pi N}{135}(2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3)\, q^2.$$

Die Volumeinheit nimmt das magnetische Moment

$$A = \int M\cos\varphi\, dN = \frac{NM^2H}{3rT}$$

an. Führt man die entsprechende Suszeptibilität

$$k = \frac{NM^2}{3rT}$$

an Stelle von q ein, so gelangt man zu der Gleichung

$$\frac{n_0(n_1 - n_2)}{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)} = \frac{kH^2}{20RcT}(\delta_{12}^0 + \delta_{13}^0). \qquad (46)$$

Die Doppelbrechung, soweit sie auf den ursprünglichen molekularen Momenten beruht, ist

demnach wie im Falle des Diamagnetismus dem Quadrate der Feldstärke proportional und bleibt somit bei entgegengesetzter Feldrichtung unverändert.

Die tatsächlich beobachtete magnetische Suszeptibilität beruht auf der Superposition von Para- und Diamagnetismus, sie ist also gleich $k + \varkappa'$, gleich der Summe von zwei Grössen mit entgegengesetzten Vorzeichen. Dementsprechend ergibt sich die vollständige Wirkung des äussern Magnetfelds auf das optische Verhalten einer paramagnetischen Flüssigkeit durch Superposition der Gleichungen (38) und (46):

$$\frac{n_0 (n_1 - n_2)}{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)} = \frac{H^2}{20 R c T} [k (\delta_{12}^0 + \delta_{13}^0) + \varkappa' \Sigma \Delta \delta^0].$$

Bisher sind nur diamagnetische Flüssigkeiten auf ihr optisches Verhalten im Magnetfelde untersucht worden; vorstehender Theorie zufolge müssen aber auch paramagnetische Flüssigkeiten bei hinreichend starker molekularer optischer Anisotropie magnetische Doppelbrechung von derselben Art wie die diamagnetischen zeigen. Eine Trennung der rein paramagnetischen und diamagnetischen Anteile der Doppelbrechung paramagnetischer Flüssigkeiten indessen wäre nur dann möglich, wenn man die verschiedenen Grössen in der eckigen Klammer der letzten Gleichung für sich ermitteln könnte.

Wir weisen zum Schlusse noch darauf hin, dass die obigen Betrachtungen und Schlüsse sich auf den Fall permanenter elektrischer Momente übertragen lassen, dessen Vorkommen nicht als ausgeschlossen gelten kann, wenn man berücksichtigt, dass man den Molekülen piëzoelektrischer Kristalle solche Momente zuschreiben muss. [1])

[1]) Vgl. auch die Theorie der Dielektrika von P. Debye, Phys. Zeitschr. 13, S. 97, 1912.

II. Abschnitt.

Verallgemeinerte Elektronentheorie der elektrischen Doppelbrechung von Voigt.

§ 1. Eigenschwingungen der Elektronen bei erweitertem quasielastischem Potential.

Es ist auf S. 30 darauf hingewiesen worden, dass die ursprünglichen Eigenfrequenzen der gebundenen Elektronen auch unter dem Einflusse eines elektrischen Feldes dieselben bleiben, vorausgesetzt, dass die quasielastischen Kraftkomponenten lineare Funktionen der Verschiebungskomponenten der Elektronen sind. Wenn wir nun, wie in der Einleitung angekündigt, mit Voigt die elektrische Doppelbrechung aus der Änderung der Schwingungsbedingungen der Elektronen durch das elektrische Feld ableiten wollen, so müssen wir demnach zunächst unsere Annahme über die quasielastischen Kräfte erweitern.

Voigt stellt sich vor, dass bei den grösseren Verschiebungen, wie sie durch Felder bewirkt werden, welche im Vergleich mit den elektrischen Feldern der Lichtwellen sehr stark sind, die genaue Proportionalität zwischen Abstand des Elektrons von der Ruhelage und quasielastischer Kraft nicht mehr besteht. Es ist ein ähnlicher Fall wie bei einem Gummiband, dessen Elastizität nicht mehr proportional der Dehnung ist, wenn diese eine gewisse Grenze überschreitet. Das Gesetz für die quasielastische Kraft wird in der Weise erweitert, dass bei schwachen Feldern die Grössen, welche die Abweichung von der Proportionalität bedingen, unmerklich werden und dadurch das erweiterte Gesetz in das gewöhnliche übergeht; aus diesem Übergang ist die Zulässigkeit der geplanten Verallgemeinerung ersichtlich. Im Falle isotroper Moleküle kann das quasielastische Feld eines Moleküls statt durch

die Komponenten nach den Koordinatenachsen auch durch das Potential $^1/_2\, k r^2$ definiert werden, welches nun entsprechend der kugeligen Symmetrie des Feldes ergänzt werden muss. Dieser Forderung genügt das verallgemeinerte isotrope quasielastische Potential

$$\Phi = \tfrac{1}{2} k r^2 + \tfrac{1}{4} k' r^4,$$

wobei man sich auf das erste Zusatzglied beschränkt hat und dieses als klein gegen das ursprüngliche Potential $^1/_2\, k r^2$ ansieht. Es stellt sich dann heraus[1]), dass ein gebundenes Elektron durch das starke konstante Feld E_1 in eine neue Gleichgewichtslage verschoben wird, für welche sein quasielastisches Feld anisotrop ist. Denken wir uns das Feld E_1 in der Richtung der z-Achse wirkend, so ergeben sich für die Frequenzen ω_x, ω_y, ω_z der Eigenschwingungen nach den Achsenrichtungen die Gleichungen:

$$m\omega_x^2 = m\omega_y^2 = k + \frac{e^2 k'}{k^2} E_1^2,$$

$$m\omega_z^2 = k + \frac{3 e^2 k'}{k^2} E_1^2,$$

während ursprünglich für sehr kleine Eigenschwingungen

$$m\omega_0^2 = k \quad \text{war.}$$

Die Vergleichung ergibt, dass die Frequenzen der Schwingungskomponenten alle drei unter der Einwirkung des konstanten elektrischen Feldes E_1 sich in gleichem Sinne geändert haben. Diese Änderungen betragen

$$\omega_x - \omega_0 = \omega_y - \omega_0 = \tfrac{1}{3}(\omega_z - \omega_0).$$

Die Änderung der Frequenz in der Richtung des elektrischen Feldes ist das Dreifache der andern Frequenzänderungen. Dieser Umstand bedingt das Voigtsche Resultat für das Verhältnis der absoluten Verzögerungen:

$$\frac{n_1 - n_0}{n_2 - n_0} = 3.$$

[1]) W. Voigt, Magneto- u. Elektrooptik S. 356.

Da wir in der Theorie der molekularen Orientierung die Moleküle als anisotrop nach Art dreiachsiger Ellipsoide vorausgesetzt haben, so werden wir zwecks Verallgemeinerung der Voigtschen Elektronentheorie der elektrischen Doppelbrechung an die für die Rechnungen zur Orientierungstheorie gültige Form des quasielastischen Potentials anknüpfen müssen:

$$\Phi_0 = \tfrac{1}{2}(k_1 \mathfrak{x}^2 + k_2 \mathfrak{y}^2 + k_3 \mathfrak{z}^2).$$

Dieses anisotrope quasielastische Potential, welches auf die Symmetrieachsen des Moleküls bezogen ist, haben wir nun im Sinne Voigts, d. h. durch Hinzufügung von Gliedern höheren Grades in $\mathfrak{x}$, $\mathfrak{y}$, $\mathfrak{z}$ zu verallgemeinern.

Die in dem ursprünglichen Potential Φ_0 vertretenen Glieder entsprechen als Glieder von geradem Grade in den Koordinaten einer zentrisch-symmetrischen Verteilung der quasielastischen Kräfte. Wenn wir nun fordern, dass auch die Zusatzglieder zentrisch-symmetrischen Anteilen der quasielastischen Kräfte entsprechen und dass die »rhombische« Symmetrie des quasielastischen Kraftfeldes bestehen bleibt, so kommen in erster Annäherung Glieder 4. Grades in Betracht und wir gelangen zu dem Ansatz:

$$\begin{aligned}\Phi = \tfrac{1}{2}(k_1 \mathfrak{x}^2 + k_2 \mathfrak{y}^2 + k_3 \mathfrak{z}^2) + \tfrac{1}{4}(k_{11} \mathfrak{x}^4 + k_{22} \mathfrak{y}^4 + k_{33} \mathfrak{z}^4 \\ + 2 k_{12} \mathfrak{x}^2 \mathfrak{y}^2 + 2 k_{13} \mathfrak{x}^2 \mathfrak{z}^2 + 2 k_{23} \mathfrak{y}^2 \mathfrak{z}^2). \qquad (47)\end{aligned}$$

Daraus leiten sich die quasielastischen Kraftkomponenten und die Gleichungen für die Eigenschwingungen eines Elektrons in dem elektrostatischen Felde E_1 ab. Die Komponenten dieses Feldes sind

$$X_1 = E_1 \cos\varphi, \quad Y_1 = E_1 \cos\chi, \quad Z_1 = E_1 \cos\psi. \qquad (48)$$

Für die Eigenschwingungen gilt, wenn $k_{hi} = k_{ih}$:

$$\left.\begin{aligned} m\mathfrak{x}'' + k_1 \mathfrak{x} + k_{11} \mathfrak{x}^3 + k_{12} \mathfrak{x} \mathfrak{y}^2 + k_{13} \mathfrak{x} \mathfrak{z}^2 &= e X_1, \\ m\mathfrak{y}'' + k_2 \mathfrak{y} + k_{21} \mathfrak{x}^2 \mathfrak{y} + k_{22} \mathfrak{y}^3 + k_{23} \mathfrak{y} \mathfrak{z}^2 &= e Y_1, \\ m\mathfrak{z}'' + k_3 \mathfrak{z} + k_{31} \mathfrak{x}^2 \mathfrak{z} + k_{32} \mathfrak{y}^2 \mathfrak{z} + k_{33} \mathfrak{z}^3 &= e Z_1. \end{aligned}\right\} \qquad (49)$$

Durch das konstante Feld E_1 wird das Elektron in eine neue Ruhelage mit den Koordinaten ξ_0, η_0, ζ_0 verschoben. Für diese Koordinaten folgt:

$$k_1 \xi_0 + k_{11} \xi_0^3 + k_{12} \xi_0 \eta_0^2 + k_{13} \xi_0 \zeta_0^2 = e X_1; \quad (50)$$

die beiden andern Gleichungen gehen aus dieser durch zyklische Vertauschung von ξ_0, η_0, ζ_0; von X_1, Y_1, Z_1 und der Indizes 1, 2, 3 hervor.

Für die Verschiebungskomponenten x, y, z aus der neuen Ruhelage gelten die Relationen:

$$\xi = \xi_0 + x, \quad \eta = \eta_0 + y, \quad \zeta = \zeta_0 + z.$$

Um die Eigenschwingungen auf die jetzige Ruhelage zu beziehen, führen wir diese Werte für ξ, η, ζ in die Gleichungen (49) ein. Wenn wir annehmen, die Schwingungskomponenten x, y, z seien sehr klein gegen ξ_0, η_0, ζ_0, so können wir die Grössen 2. Grades in x, y, z vernachlässigen. Unter Beachtung von (50) erhalten wir:

$$m x'' + (k_1 + 3 k_{11} \xi_0^2 + k_{12} \eta_0^2 + k_{13} \zeta_0^2) x + 2 k_{12} \xi_0 \eta_0 y + 2 k_{13} \xi_0 \zeta_0 z = 0;$$

die beiden andern Gleichungen ergeben sich wieder durch zyklische Vertauschung.

Da man in Gl. (50) die von dem Zusatzpotential herrührenden Glieder 3. Grades in ξ_0, η_0, ζ_0 als klein gegen $k_1 \xi_0$, $k_2 \eta_0$, $k_3 \zeta_0$ ansehen darf, so ist für die verschobene Gleichgewichtslage des Elektrons in erster Näherung ebenso wie in (23)

$$\xi_0 = \frac{e X_1}{k_1}, \quad \eta_0 = \frac{e Y_1}{k_2}, \quad \zeta_0 = \frac{e Z_1}{k_3}.$$

Die Gleichungen für sehr kleine Eigenschwingungen eines Elektrons um seine Gleichgewichtslage in dem konstanten elektrischen Felde E_1 nehmen bei Einsetzung dieser Werte folgende Form an:

$$m x'' + \left(k_1 + 3 \frac{e^2 k_{11}}{k_1^2} X_1^2 + \frac{e^2 k_{12}}{k_2^2} Y_1^2 + \frac{e^2 k_{13}}{k_3^2} Z_1^2\right) x + 2 \frac{e^2 k_{12}}{k_1 k_2} X_1 Y_1 y + 2 \frac{e^2 k_{13}}{k_1 k_3} X_1 Z_1 z = 0, \text{ u. s. w.} \quad (51)$$

§ 2. **Elektronenschwingungen in einer Lichtwelle und Doppelbrechung im Falle zentrischer Moleküle von rhombischer oder Rotationssymmetrie.**

Für die durch das schwache elektrische Feld $\mathfrak{E}_1$ einer Lichtwelle erzwungenen Schwingungen eines Elektrons sind die Komponenten x, y, z sehr klein gegen $\mathfrak{x}_0$, $\mathfrak{y}_0$, $\mathfrak{z}_0$ (die Verschiebungskomponenten durch das relativ sehr starke konstante Feld E_1), so dass man, wie es in den Gleichungen für die Eigenschwingungen geschehen ist, auch in den Gleichungen für die erzwungenen Schwingungen die Glieder 2. Grades in x, y, z vernachlässigen kann. Man erhält daher die Gleichungen für die erzwungenen Schwingungen im elektrischen Felde der Lichtwelle einfach dadurch, dass man in den Gl. (51) rechts statt Null die Komponenten von $\mathfrak{E}_1$ nach den molekularen Achsen multipliziert mit der Ladung des schwingenden Elektrons schreibt, also $e\mathfrak{X}_1$, $e\mathfrak{Y}_1$, $e\mathfrak{Z}_1$, wobei

$$\mathfrak{X}_1 = \mathfrak{E}_1 \cos\xi, \quad \mathfrak{Y}_1 = \mathfrak{E}_1 \cos\eta, \quad \mathfrak{Z}_1 = \mathfrak{E}_1 \cos\zeta. \quad (52)$$

Zur Abkürzung führen wir ein:

$$c_{hh} = \frac{e^2 k_{hh}}{k_h^2}; \quad c_{hi} = \frac{e^2 k_{hi}}{k_h^2}, \quad c'_{hi} = \frac{e^2 k_{hi}}{k_h k_i}. \quad (53)$$

Wir bemerken, dass $c_{hi} \neq c_{ih}$, wohl aber $c'_{hi} = c'_{ih}$. Nun lauten die Gleichungen für die erzwungenen Schwingungen:

$$\left.\begin{aligned} m\ddot{x} + (k_1 + 3c_{11}X_1^2 + c_{21}Y_1^2 + c_{31}Z_1^2)x + 2c'_{21}X_1Y_1y + 2c'_{31}X_1Z_1z = e\mathfrak{X}_1, \\ m\ddot{y} + (k_2 + c_{12}X_1^2 + 3c_{22}Y_1^2 + c_{32}Z_1^2)y + 2c'_{12}X_1Y_1x + 2c'_{32}Y_1Z_1z = e\mathfrak{Y}_1, \\ m\ddot{z} + (k_3 + c_{13}X_1^2 + c_{23}Y_1^2 + 3c_{33}Z_1^2)z + 2c'_{13}X_1Z_1x + 2c'_{23}Y_1Z_1y = e\mathfrak{Z}_1. \end{aligned}\right\} \quad (54)$$

Daraus, dass die rechten Seiten dieser Gleichungen proportional mit $\mathfrak{E}_1$ sind, und aus der linearen Form der Gleichungen ergibt sich, dass x, y, z ebenfalls periodische Funktionen der Zeit mit der gleichen Frequenz ω wie $\mathfrak{E}_1$ sein müssen. Man kann daher für die Schwingungskomponenten Ausdrücke von der Form $Ce^{i\omega t}$ einsetzen. Dadurch tritt an die Stelle des obigen Systems

simultaner Differentialgleichungen ein System unhomogener linearer Gleichungen mit der Determinante:

$$\Delta = \begin{vmatrix} k_1 - m\omega^2 + 3c_{11}X_1^2 + c_{21}Y_1^2 + c_{31}Z_1^2 & 2c'_{21}X_1Y_1 & 2c'_{31}X_1Z_1 \\ 2c'_{12}X_1Y_1 & k_2 - m\omega^2 + c_{12}X_1^2 + 3c_{22}Y_1^2 + c_{32}Z_1^2 & 2c'_{32}Y_1Z_1 \\ 2c'_{13}X_1Z_1 & 2c'_{23}Y_1Z_1 & k_3 - m\omega^2 + c_{13}X_1^2 + c_{23}Y_1^2 + 3c_{33}Z_1^2 \end{vmatrix}$$

Vernachlässigt man die Glieder 4. Grades in den Komponenten des konstanten elektrischen Feldes wie z. B. $c_{11}c_{23}X_1^2Y_1^2$, $c_{23}c'_{12}X_1Y_1^3$, da schon die Grössen 2. Ordnung wie $c_{11}X_1^2$, $c'_{12}X_1Y_1$ als klein gegen k_1, k_2, k_3 anzusehen sind, so ergibt die Auflösung der Gleichungen (54) mit Rücksicht auf (52) folgende Ausdrücke für die Schwingungskomponenten:

$$\left.\begin{aligned} x &= \Big\{\Big(1 - \frac{3c_{11}X_1^2 + c_{21}Y_1^2 + c_{31}Z_1^2}{k_1 - m\omega^2}\Big)\cos\xi - \frac{2c'_{21}X_1Y_1}{k_2 - m\omega^2}\cos\eta \\ &\qquad - \frac{2c'_{31}X_1Z_1}{k_3 - m\omega^2}\cos\zeta\Big\}\frac{e\mathfrak{E}_1}{k_1 - m\omega^2}, \\ y &= \Big\{\Big(1 - \frac{c_{12}X_1^2 + 3c_{22}Y_1^2 + c_{32}Z_1^2}{k_2 - m\omega^2}\Big)\cos\eta - \frac{2c'_{12}X_1Y_1}{k_1 - m\omega^2}\cos\xi \\ &\qquad - \frac{2c'_{32}Y_1Z_1}{k_3 - m\omega^2}\cos\zeta\Big\}\frac{e\mathfrak{E}_1}{k_2 - m\omega^2}, \\ z &= \Big\{\Big(1 - \frac{c_{13}X_1^2 + c_{23}Y_1^2 + 3c_{33}Z_1^2}{k_3 - m\omega^2}\Big)\cos\zeta - \frac{2c'_{13}X_1Z_1}{k_1 - m\omega^2}\cos\xi \\ &\qquad - \frac{2c'_{23}Y_1Z_1}{k_2 - m\omega^2}\cos\eta\Big\}\frac{e\mathfrak{E}_1}{k_3 - m\omega^2}. \end{aligned}\right\} \quad (55)$$

Nunmehr haben wir die durch die erzwungenen Elektronenschwingungen hervorgerufene periodische Polarisation $\bar{A}$ der Volumeinheit zu berechnen. Diese Rechnung nimmt den analogen Gang wie bei der gleichen Aufgabe in der molekularen Orientierungstheorie, nur haben wir diesesmal die Verteilung der molekularen Orientierungen als isotrop anzusehen. Denn nach der Voigtschen Annahme übt das elektrostatische Feld keine orientierende Wirkung auf die Moleküle aus.

Wenn sich das Licht normal zum konstanten Felde E_1 fortpflanzt, so fällt die Polarisation durch die ausserordentliche sowie durch die ordentliche Welle in die Richtung des elektrischen Vektors E_1 der betreffenden Welle, während dies bei beliebiger Richtung von E_1 nicht genau zutrifft. Da im folgenden nur die genannten beiden Hauptfälle betrachtet werden sollen, so berechnet man die elektrische Polarisation der Volumeinheit durch die Lichtwelle wieder in der auf S. 33 angegebenen Weise: man projiziert die durch die schwingenden Elektronen hervorgerufenen Momente auf die Richtung von $\mathfrak{E}_1$ und bildet die algebraische Summe dieser Projektionen zunächst für alle Elektronen eines Moleküls und sodann für sämtliche in der Volumeinheit befindlichen Moleküle. Der Beitrag eines Moleküls zur Polarisation ist folglich gegeben durch die über sämtliche Elektronen dieses Moleküls ausgedehnte Summe

$$\Sigma e\,(x\cos\xi + y\cos\eta + z\cos\zeta),$$

wobei x, y, z aus den Gleichungen (55) zu entnehmen sind. Da es sich hierbei um ein individuelles Molekül von bestimmter Orientierung gegen die Felder E_1 und $\mathfrak{E}_1$ handelt, so sind bei dieser Summation φ, χ, ψ und ξ, η, ζ, die Neigungswinkel der molekularen Achsen gegen diese Feldrichtungen, konstant. Um alsdann die gesuchte Polarisation der Volumeinheit zu finden, hat man zu berechnen

$$\bar{A} = \int \Sigma\, dN, \qquad (56)$$

die Summation über die N Moleküle in der Volumeinheit mit isotroper Orientierungsverteilung erstreckt.

Wir setzen für X_1, Y_1, Z_1 ihre unter (48) angegebenen Werte und gebrauchen für die auf die Elektronen eines Moleküls bezüglichen Summen folgende Abkürzungen:

$$\left.\begin{aligned} s_{hh} &= \sum \frac{e^2 c_{hh}}{(k_h - m\omega^2)^2}, \\ s_{hi} &= \sum \frac{e^2 c_{hi}}{(k_i - m\omega^2)^2}, \\ s'_{hi} &= \sum \frac{e^2 c'_{hi}}{(k_h - m\omega^2)(k_i - m\omega^2)}. \end{aligned}\right\} \quad (57)$$

Man erkennt leicht, dass $s_{hi} = s_{ih}$, während $s'_{hi} = s'_{ih}$. Ferner erinnern wir uns der Definition (24), wonach

$$\sigma_h = \sum \frac{e^2}{k_h - m\omega^2}.$$

Auf Grund der Gleichungen (55) für die Schwingungskomponenten x, y, z erhält man nun:

$$\sum e\,(x\cos\xi + y\cos\eta + z\cos\zeta) =$$

$$E_1 \{\sigma_1 \cos^2\xi + \sigma_2 \cos^2\eta + \sigma_3 \cos^2\zeta - E_1^2 [3\,(s_{11}\cos^2\varphi\cos^2\xi + s_{22}\cos^2\chi\cos^2\eta + s_{33}\cos^2\psi\cos^2\zeta) + s_{12}\cos^2\varphi\cos^2\eta + s_{13}\cos^2\varphi\cos^2\zeta + s_{23}\cos^2\chi\cos^2\zeta + s_{21}\cos^2\chi\cos^2\xi + s_{31}\cos^2\psi\cos^2\xi + s_{32}\cos^2\psi\cos^2\eta + 4\,(s'_{12}\cos\varphi\cos\chi\cos\xi\cos\eta + s'_{13}\cos\varphi\cos\psi\cos\xi\cos\zeta + s'_{23}\cos\chi\cos\psi\cos\eta\cos\zeta)]\}.$$

Um daraus gemäss Gl. (56) die Polarisation $\overline{A}$ abzuleiten, hat man verschiedene Kategorien von Integralen zu berechnen. Bei isotroper Orientierungsverteilung sind alle Richtungen gleichberechtigt, und daher sind die zu derselben Kategorie gehörigen Integrale einander gleich, z. B.

$$\int \cos^2\xi\,dN = \int \cos^2\eta\,dN, \quad \int \cos^2\varphi\,\cos^2\xi\,dN = \int \cos^2\psi\,\cos^2\zeta\,dN.$$

Man braucht also von jeder Kategorie nur einen Repräsentanten zu ermitteln, und zwar wählen wir die Integrale:

$$\int \cos^2\xi\,dN, \quad (58)$$

$$\left.\begin{aligned} &\int \cos^2\varphi\,\cos^2\xi\,dN, \\ &\int \cos^2\chi\,\cos^2\xi\,dN, \\ &\int \cos\varphi\,\cos\chi\,\cos\xi\,\cos\eta\,dN. \end{aligned}\right\} \quad (59)$$

Da bei isotroper Orientierungsverteilung die Orientierungen sich ebenso auf E_1 beziehen lassen wie auf $\mathfrak{E}_1$, so ist das erste der gesuchten Integrale

$$\int \cos^2 \xi \, dN = \int \cos^2 \chi \, dN.$$

Das Integral rechts ist nun aber nichts anderes als $N J_1$, wie ein Blick auf die Gl. (4) und (8) zeigt. Hier ist aber $J_1 = 1/3$, folglich ist

$$\int \cos^2 \xi \, dN = \frac{N}{3}. \qquad (60)$$

Die Integrale (59) berechnen wir unter der Annahme eines beliebigen Winkels δ von $\mathfrak{E}_1$ gegen E_1, werden jedoch die Resultate aus dem angegebenen Grunde nur auf die beiden Fälle $\mathfrak{E}_1 \parallel E_1$ und $\mathfrak{E}_1 \perp E_1$ anwenden, wo die für $\bar{A}$ aufzustellende Formel bis auf Grössen, die proportional E_1^2 sind, genau richtig ist.

Zunächst führen wir wieder [1]) statt φ, χ, ψ die Polarkoordinaten φ, ϑ der Einheitskugel ein, wobei φ beibehalten wird, auch ersetzen wir wieder in analoger Weise ξ, η, ζ durch ξ, v und machen Gebrauch von der Relation:

$$\cos \xi = \cos \delta \cos \varphi + \sin \delta \sin \varphi \cos \varepsilon, \quad (61)$$

sowie von Gl. (28) für $\cos \eta = \sin \xi \cos v$.

Ferner haben wir, da die Verteilung der molekularen Orientierungen isotrop ist, nach (7)

$$dN = \frac{N}{4\pi} \sin \varphi \, d\varphi \, d\vartheta$$

zu setzen.

Bei solcher Orientierungsverteilung sind alle Orientierungen, welche durch die Drehung eines beliebigen Moleküls um irgend eine bestimmte Richtung als Achse herbeigeführt werden, gleichmässig vertreten. Wählt man zur Symmetrieachse der Orientierungsverteilung die Richtung von E_1, so kann man wieder auf dieselbe Weise wie früher den Winkel ε, den die Ebene

[1]) Cf. Gl. (4).

durch die X-Achse des Moleküls und E_1 mit der als fest anzusehenden Ebene durch E_1 und $\mathfrak{E}_1$ bildet, aus den Integralen herausschaffen: man sucht nämlich jeweils den Mittelwert des Integranden für alle Werte von ε von Null bis 2π. Da dN, $\cos\varphi$ und $\cos\chi$ den Winkel ε nicht enthalten, so kommt es bei der Berechnung der Integrale (59) zunächst darauf an, die Mittelwerte von $\cos^2\xi$ und $\cos\xi\cos\eta$ zu bilden. Unter Benutzung der Identitäten

$$\int_0^{2\pi}\sin\varepsilon\,d\varepsilon = \int_0^{2\pi}\cos\varepsilon\,d\varepsilon = \int_0^{2\pi}\sin\varepsilon\cos\varepsilon\,d\varepsilon = 0,$$

$$\int_0^{2\pi}\sin^2\varepsilon\,d\varepsilon = \int_0^{2\pi}\cos^2\varepsilon\,d\varepsilon = \pi$$

folgt aus der Gl. (61) der Mittelwert von $\cos^2\xi$:

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\cos^2\xi\,d\varepsilon = \cos^2\delta\cos^2\varphi + \tfrac{1}{2}\sin^2\delta\sin^2\varphi \quad (62)$$

und aus den Gl. (28) und (61) der Mittelwert von $\cos\xi\cos\eta$:

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\cos\xi\cos\eta\,d\varepsilon = (\cos^2\delta - \tfrac{1}{2}\sin^2\delta)\sin\varphi\cos\varphi\cos\vartheta. \quad (63)$$

Diese Mittelwerte setzen wir für $\cos^2\xi$ und $\cos\xi\cos\eta$ in die Integrale (59) ein. Dadurch wird, da

$$\int_0^{\pi}\sin\varphi\cos^4\varphi\,d\varphi = \frac{2}{5}, \quad \int_0^{\pi}\sin^3\varphi\cos^2\varphi\,d\varphi = \frac{4}{15},$$

$$\int\cos^2\varphi\cos^2\xi\,dN = \frac{N}{5}(\cos^2\delta + \tfrac{1}{3}\sin^2\delta). \quad (64)$$

Beachtet man, dass

$$\int_0^{\pi}\sin^5\varphi\,d\varphi = \frac{16}{15}, \quad \int_0^{2\pi}\cos^2\vartheta\,d\vartheta = \pi,$$

so findet man:

$$\int\cos^2\chi\cos^2\xi\,dN = \frac{N}{15}(\cos^2\delta + 2\sin^2\delta). \quad (65)$$

Ferner ergibt sich:

$$\int\cos\varphi\cos\chi\cos\xi\cos\eta\,dN = \frac{N}{15}(\cos^2\delta - \tfrac{1}{2}\sin^2\delta). \quad (66)$$

Aus dem auf S. 61 stehenden Ausdruck für $\Sigma e\,(x\cos\xi + y\cos\eta + z\cos\zeta)$ folgt mit Rücksicht auf die isotrope Orientierungsverteilung:

$$\begin{aligned}\overline{A} = \mathfrak{E}_1 \Big\{ &\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \int \cos^2\xi \, dN - E_1^2 \Big[3\,(s_{11} + s_{22} + s_{33}) \int \cos^2\varphi \cos^2\xi \, dN \\ &+ (s_{12} + s_{13} + s_{23} + s_{21} + s_{31} + s_{32}) \int \cos^2\chi \cos^2\xi \, dN \\ &+ 4\,(s'_{12} + s'_{13} + s'_{23}) \int \cos\varphi \cos\chi \cos\xi \cos\eta \, dN \Big] \Big\}.\end{aligned}$$

Setzt man nun die gefundenen Integralwerte ein und verwendet die Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} S_{hh} &= s_{11} + s_{22} + s_{33}, \\ S_{hi} &= s_{12} + s_{13} + s_{23} + s_{21} + s_{31} + s_{32}, \\ S'_{hi} &= s'_{12} + s'_{13} + s'_{23}, \end{aligned}\right\} \quad (67)$$

so erhält man die Formel für die elektrische Polarisation der Volumeinheit durch die Lichtwelle:

$$\overline{A} = \mathfrak{E}_1 N \left\{ \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} - \frac{E_1^2}{15} \left[(9\,S_{hh} + S_{hi} + 4\,S'_{hi}) \cos^2\delta + (3\,S_{hh} + 2\,S_{hi} - 2\,S'_{hi}) \sin^2\delta \right] \right\}.$$

Aus der Grundformel (31) für den Brechungsindex ergeben sich nun auch die Gleichungen für den ausserordentlichen und ordentlichen Brechungsindex, indem man δ gleich Null bezw. gleich $\pi/2$ nimmt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} &= \frac{4\pi N}{9} \left\{ \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 - \frac{E_1^2}{5} (9\,S_{hh} + S_{hi} + 4\,S'_{hi}) \right\}, \\ \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} &= \frac{4\pi N}{9} \left\{ \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 - \frac{E_1^2}{5} (3\,S_{hh} + 2\,S_{hi} - 2\,S'_{hi}) \right\}. \end{aligned}\right\} \quad (68)$$

Für sehr benachbarte Werte von n_0, n_1, n_2 leitet sich daraus die folgende Gleichung für die elektrische Doppelbrechung ab:

$$\frac{n_0\,(n_1 - n_2)}{(n_0^2 + 2)^2} = -\frac{2\pi N}{135} \left(6\,S_{hh} - S_{hi} + 6\,S'_{hi} \right) E_1^2. \quad (69)$$

Bezüglich der Dispersion der elektrischen Doppelbrechung gilt unter entsprechenden Bedingungen wie in der molekularen Orientierungstheorie auch hier die Havelocksche Formel, nämlich unter der speziellen Annahme, dass das Molekül nur eine einzige

Gattung von Elektronen enthält und die ursprüngliche molekulare Anisotropie sehr schwach ist, so dass man k_1, k_2, k_3 in den Summen S_{hh}, S_{hi}, S'_{hi} einander gleich setzen darf.

Um dies zu zeigen, setzen wir die linken Seiten der Gl. (68) für die Brechungsindizes n_1, n_2 gleich q_1 bezw. q_2 und nehmen hinzu, dass

$$q_0 = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{4\pi N}{9}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3).$$

Dann wird

$$\frac{q_2 - q_1}{q_0^2} = \frac{9 E_1^2}{20\pi N} \cdot \frac{6 S_{hh} - S_{hi} + 6 S'_{hi}}{(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)^2}.$$

Unter den genannten Voraussetzungen kann man zufolge den Definitionen in (53), (57) und (67) schreiben

$$S_{hh} = \frac{p e^2 (k_{11} + k_{22} + k_{33})}{k_1 (k_1 - m\omega^2)^2},$$

$$S'_{hi} = \frac{p e^2 (k_{12} + k_{13} + k_{23})}{k_1 (k_1 - m\omega^2)^2},$$

wo p die Anzahl der Elektronen in einem Molekül bezeichnet. Und da $c_{hi} = c_{ih} = c'_{ih}$ wird, so wird $S_{hi} = 2 S'_{hi}$. Mittels dieser Werte findet man:

$$\frac{q_2 - q_1}{q_0^2} = \frac{9 p e^2 E_1^2}{10\pi N} \cdot \frac{3 (k_{11} + k_{22} + k_{33}) + 2 (k_{12} + k_{13} + k_{23})}{k_1^2 (k_1 - m\omega^2)^2 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)^2}.$$

Die rechte Seite ändert sich nur wenig, wenn man $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$ setzt. Dadurch erhält man

$$\frac{q_2 - q_1}{q_0^2} = \frac{E_1^2}{10\pi N p e^2} \cdot \frac{3 (k_{11} + k_{22} + k_{33}) + 2 (k_{12} + k_{13} + k_{23})}{k_1^2} = \text{const.}$$

Führt man an Stelle der q wieder die Brechungsindizes n_0, n_1, n_2 ein und berücksichtigt, dass diese nur wenig voneinander verschieden sind, so kommt in der Tat die Havelocksche Formel heraus.

Besonderes Interesse verdient das Verhältnis der absoluten Verzögerungen. Vorausgesetzt, dass diese nur sehr gering sind, ergibt sich aus den Gl. (68) das Verhältnis

$$\frac{n_1 - n_0}{n_2 - n_0} = \frac{9 S_{hh} + S_{hi} + 4 S'_{hi}}{3 S_{hh} + 2 S_{hi} - 2 S'_{hi}}. \qquad (70)$$

Bei schwacher Anisotropie des ursprünglichen quasielastischen Feldes eines Elektrons ist wie gerade erwähnt $S_{hi} = 2\,S'_{hi}$. In diesem speziellen Falle wird $n_1 - n_0 = 3\,(n_2 - n_0)$. Das ist dieselbe Relation, die Voigt auf Grund der Annahme ursprünglich isotroper Moleküle gefunden hat. Sie besteht also auch bei ursprünglicher Anisotropie der Moleküle und allgemeinem »rhombischen« Zusatzpotential 4. Grades, falls die ursprüngliche Anisotropie sehr schwach ist. Ferner sei darauf hingewiesen, dass die von Pockels gemachte Annahme, die Dielektrizitätskonstante sei eine quadratische Funktion der elektrischen Feldstärke, bei gleichartiger Behandlung des elektrostatischen Feldes und des elektrischen Feldes der Lichtwelle zu derselben Beziehung zwischen den absoluten Verzögerungen geführt hat. In der Tat wird auch im Falle sehr langsamer Schwingungen, wo ω^2 neben k/m zu vernachlässigen ist, wiederum $S_{hi} = 2\,S'_{hi}$ und daher $n_1 - n_0 = 3\,(n_2 - n_0)$. So wie vorstehend angegeben, gestaltet sich das Verhältnis der absoluten Verzögerungen rein infolge der Erweiterung des quasielastischen Potentials; der Einfluss der Elektrostriktion wäre hier ebenso in Rechnung zu ziehen wie bei der Orientierungstheorie.

Nach dem von Voigt behandelten Fall isotroper Moleküle ist die nächst einfache Annahme, welche daher besonderes Interesse beansprucht, die von Molekülen mit Rotationssymmetrie. Die darauf bezüglichen Gleichungen für die relative und die absoluten Verzögerungen ergeben sich wie in der Orientierungstheorie für den analogen Langevinschen Fall durch Spezialisierung unserer Resultate.

Angenommen, das quasielastische Feld besitze Rotationssymmetrie in bezug auf die Z-Achse, so darf das Potential $\mathfrak{x}$ und $\mathfrak{y}$ nur in der Verbindung $\mathfrak{x}^2 + \mathfrak{y}^2$ enthalten. Daher müssen wir in (47) $k_2 = k_1$,

$k_{22} = k_{12} = k_{11}$ und $k_{23} = k_{13}$ nehmen und erhalten so den Ansatz

$$\Phi = \tfrac{1}{2} k_1 (\xi^2 + \eta^2) + \tfrac{1}{2} k_3 \zeta^2 + \tfrac{1}{4} \left\{ k_{11} (\xi^2 + \eta^2)^2 + k_{33} \zeta^4 + 2 k_{13} (\xi^2 + \eta^2) \zeta^2 \right\}. \quad (71)$$

Ferner wird gemäss (53)

$$c_{22} = c_{12} = c_{21} = c'_{12} = c_{11},$$
$$c_{23} = c_{13}, \quad c_{32} = c_{31}, \quad c'_{23} = c'_{13}$$

und infolgedessen gehen die unter (67) angeführten Summen über in

$$S^*_{hh} = 2 s_{11} + s_{33},$$
$$S^*_{hi} = 2 (s_{11} + s_{13} + s_{31}),$$
$$S'^*_{hi} = s_{11} + 2 s'_{13}.$$

Ausführlich geschrieben, lauten die obigen Summen:

$$S^*_{hh} = \sum e^4 \left\{ \frac{2 k_{11}}{k_1^2 (k_1 - m\omega^2)^2} + \frac{k_{33}}{k_3^2 (k_3 - m\omega^2)^2} \right\},$$
$$S^*_{hi} = 2 \sum e^4 \left\{ \frac{k_{11}}{k_1^2 (k_1 - m\omega^2)^2} + \frac{k_{13}}{k_1^2 (k_3 - m\omega^2)^2} + \frac{k_{13}}{k_3^2 (k_1 - m\omega^2)^2} \right\}, \quad (72)$$
$$S'^*_{hi} = \sum e^4 \left\{ \frac{k_{11}}{k_1^2 (k_1 - m\omega^2)^2} + \frac{2 k_{13}}{k_1 k_3 (k_1 - m\omega^2)(k_3 - m\omega^2)} \right\}.$$

Ausserdem wird $\sigma_2 = \sigma_1$.

Diese Ausdrücke sind in die Gleichungen für die Verzögerungen einzuführen.

§ 3. Lichtfortpflanzung in Medien mit azentrischen Molekülen von rhombischer Symmetrie.

Wenn wir in unsere Theorie auch die Flüssigkeiten mit azentrischen Molekülen (wie bei den polaren Kristallen) einbeziehen wollen, so müssen wir in das Potential auch solche Glieder aufnehmen, welche azentrischen Anteilen der quasielastischen Kraft entsprechen. Hierfür kommen in erster Annäherung die Glieder 3. Grades in ξ, η, ζ in Betracht. Setzen wir, um einen speziellen einfachen Fall zu betrachten, voraus, dass auch das azentrische quasielastische Feld

rhombische Symmetrie mit 3 zweizähligen Symmetrieachsen aufweist, so ist das Zusatzpotential 3. Ordnung durch das eine Glied $k_{123}\,\xi\,\eta\,\zeta$ gegeben, und das Gesamtpontential lautet:

$$\begin{aligned}\Phi = \tfrac{1}{2}\,(k_1\,\xi^2 + k_2\,\eta^2 + k_3\,\zeta^2) + k_{123}\,\xi\,\eta\,\zeta \\ + \tfrac{1}{4}\,(k_{11}\,\xi^4 + k_{22}\,\eta^4 + k_{33}\,\zeta^4 \\ + 2\,k_{12}\,\xi^2\,\eta^2 + 2\,k_{13}\,\xi^2\,\zeta^2 + 2\,k_{23}\,\eta^2\,\zeta^2).\end{aligned} \qquad (73)$$

In den Differentialgleichungen für die Komponenten x, y, z der erzwungenen Schwingungen werden ausser den durch $k_{123}\,\xi\,\eta\,\zeta$ bedingten Gliedern dieselben Glieder wie in der Gl. (54) sämtlich wieder auftreten. Um die infolge des Zusatzgliedes 3. Grades hinzuzufügenden Glieder zu ermitteln, genügt es daher, die dem azentrischen Potential 3. Ordnung:

$$\Phi = \tfrac{1}{2}\,(k_1\,\xi^2 + k_2\,\eta^2 + k_3\,\zeta^2) + k_{123}\,\xi\,\eta\,\zeta \qquad (74)$$

entsprechenden Bewegungsgleichungen eines Elektrons abzuleiten.

In diesem Falle ist für die Eigenschwingungen des Elektrons in dem konstanten Feld E_1 (X_1, Y_1, Z_1)

$$\left.\begin{aligned} m\,\xi'' + k_1\,\xi + k_{123}\,\eta\,\zeta &= e\,X_1\,, \\ m\,\eta'' + k_2\,\eta + k_{123}\,\xi\,\zeta &= e\,Y_1\,, \\ m\,\zeta'' + k_3\,\zeta + k_{123}\,\xi\,\eta &= e\,Z_1\,. \end{aligned}\right\}$$

Daraus folgt für die verschobene Ruhelage ξ_0, η_0, ζ_0:

$$k_1\,\xi_0 + k_{123}\,\eta_0\,\zeta_0 = e\,X_1\,, \quad \text{u. s. w.}$$

In erster Näherung erhält man wieder wie zuvor:

$$\xi_0 = \frac{e\,X_1}{k_1}, \qquad \eta_0 = \frac{e\,Y_1}{k_2}, \qquad \zeta_0 = \frac{e\,Z_1}{k_3}.$$

Um zu einer Darstellung der Beobachtungstatsachen über die Abhängigkeit der elektrischen Doppelbrechung von der Feldstärke (Kerrsches Gesetz) zu gelangen, müssen wir, wie es bisher geschehen ist,

bis auf Glieder 2. Grades in den Feldkomponenten X_1, Y_1, Z_1 genau rechnen. In dieser 2. Näherung ist:

$$\xi_0 = \frac{e X_1}{k_1} - \frac{k_{123} e^2 Y_1 Z_1}{k_1 k_2 k_3}, \quad \eta_0 \text{ und } \zeta_0 \text{ analog.}$$

Bezieht man die Elektronenschwingungen auf diese neue Gleichgewichtslage, indem man

$$\xi = \xi_0 + x, \quad \eta = \eta_0 + y, \quad \zeta = \zeta_0 + z$$

setzt, und gebraucht man die Abkürzungen

$$c_h = \frac{e k_{123}}{k_h}, \qquad c = \frac{e^2 k^2_{123}}{k_1 k_2 k_3}, \tag{75}$$

so ergeben sich für die Komponenten x, y, z der erzwungenen Schwingungen im elektrischen Felde $\mathfrak{E}_1$ (X_1, Y_1, Z_1) der Lichtwelle die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
(k_1 - m\omega^2)\,x + (c_3 Z_1 - c X_1 Y_1)\,y + (c_2 Y_1 - c X_1 Z_1)\,z &= e\mathfrak{X}_1,\\
(c_3 Z_1 - c X_1 Y_1)\,x + (k_2 - m\omega^2)\,y + (c_1 X_1 - c Y_1 Z_1)\,z &= e\mathfrak{Y}_1,\\
(c_2 Y_1 - c X_1 Z_1)\,x + (c_1 X_1 - c Y_1 Z_1)\,y + (k_3 - m\omega^2)\,z &= e\mathfrak{Z}_1.
\end{aligned}\right\} \tag{76}$$

Vergleicht man nun die Determinante dieses Gleichungssystems mit der zu dem zentrischen Potential 4. Ordnung gehörigen Determinante Δ auf S. 59, so erkennt man leicht, welche Glieder dort noch einzufügen sind, um die dem azentrischen »rhombischen« Potential (74) entsprechende Determinante zu erhalten. Man sieht sodann auch ein, dass bei gleichzeitiger Berücksichtigung des Gliedes $k_{123}\xi\eta\zeta$ und des Zusatzpotentials 4. Ordnung diejenigen Glieder in den Lösungen der Gleichungen für x, y, z, welche zugleich k_{123} und einen Parameter des Zusatzpotentials 4. Ordnung enthalten, mindestens vom 3. Grade in X_1, Y_1, Z_1 sind. Bei unserer bis auf Grössen 2. Grades in X_1, Y_1, Z_1 genauen Berechnung der Schwingungskomponenten x, y, z superponieren sich demnach die von dem Gliede dritten und den Gliedern vierten Grades im Potential herrührenden Beiträge und somit gilt das gleiche auch von den durch die betreffenden Glieder

bedingten Änderungen des Brechungsindex. Die letztere Bemerkung bleibt übrigens auch dann noch richtig, wenn man x, y, z bis auf Grössen 3. Grades in X_1, Y_1, Z_1 genau nimmt, weil nämlich, wie wir noch nachweisen werden, der Faktor von E_1^3 verschwindet.

In Anbetracht dessen, dass Superposition stattfindet, genügt es, die zu dem Potential 3. Ordnung allein gehörigen Gleichungen (76) aufzulösen. Im folgenden ist der Kürze wegen

$$k_1 - m\omega^2 = \mathfrak{A}, \quad k_2 - m\omega^2 = \mathfrak{B}, \quad k_3 - m\omega^2 = \mathfrak{C} \quad (77)$$

gesetzt. Es ergibt sich:

$$x = \left(1 + \frac{c_2^2 Y_1^2}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}} + \frac{c_3^2 Z_1^2}{\mathfrak{A}\mathfrak{B}}\right)\frac{e\mathfrak{X}_1}{\mathfrak{A}}$$
$$- \left\{c_3 Z_1 - \left(\frac{c_1 c_2}{\mathfrak{C}} + c\right) X_1 Y_1\right\}\frac{e\mathfrak{Y}_1}{\mathfrak{A}\mathfrak{B}} - \left\{c_2 Y_1 - \left(\frac{c_1 c_3}{\mathfrak{B}} + c\right) X_1 Z_1\right\}\frac{e\mathfrak{Z}_1}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}}.$$

Die Ausdrücke für y und z folgen daraus durch zyklische Vertauschung von X_1, Y_1, Z_1; $\mathfrak{X}_1$, $\mathfrak{Y}_1$, $\mathfrak{Z}_1$; $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$; c_1, c_3, c_2.

Der nächste Schritt zur Berechnung der Polarisation der Volumeinheit durch die erzwungenen Schwingungen besteht darin, den Beitrag eines einzelnen Elektrons zu dieser Polarisation zu ermitteln. Man findet dafür mit Rücksicht auf (48) und (52):

$$e\,(x\cos\xi + y\cos\eta + z\cos\zeta) =$$
$$e^2\mathfrak{E}_1\left\{\frac{\cos^2\xi}{\mathfrak{A}} + \frac{\cos^2\eta}{\mathfrak{B}} + \frac{\cos^2\zeta}{\mathfrak{C}} - 2E_1\left[\frac{c_1}{\mathfrak{B}\mathfrak{C}}\cos\varphi\cos\eta\cos\zeta + \frac{c_2}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}}\cos\chi\cos\xi\cos\zeta\right.\right.$$
$$\left. + \frac{c_3}{\mathfrak{A}\mathfrak{B}}\cos\psi\cos\xi\cos\eta\right] + E_1^2\left[\frac{c_1^2}{\mathfrak{B}^2\mathfrak{C}}\cos^2\varphi\cos^2\eta + \frac{c_1^2}{\mathfrak{B}\mathfrak{C}^2}\cos^2\varphi\cos^2\zeta\right.$$
$$+ \frac{c_2^2}{\mathfrak{A}^2\mathfrak{C}}\cos^2\chi\cos^2\xi + \frac{c_2^2}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}^2}\cos^2\chi\cos^2\zeta + \frac{c_3^2}{\mathfrak{A}^2\mathfrak{B}}\cos^2\psi\cos^2\xi + \frac{c_3^2}{\mathfrak{A}\mathfrak{B}^2}\cos^2\psi\cos^2\eta$$
$$+ \frac{2}{\mathfrak{A}\mathfrak{B}}\left(\frac{c_1 c_2}{\mathfrak{C}} + c\right)\cos\varphi\cos\chi\cos\xi\cos\eta + \frac{2}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}}\left(\frac{c_1 c_3}{\mathfrak{B}} + c\right)\cos\varphi\cos\psi\cos\xi\cos\zeta$$
$$\left.\left. + \frac{2}{\mathfrak{B}\mathfrak{C}}\left(\frac{c_2 c_3}{\mathfrak{A}} + c\right)\cos\chi\cos\psi\cos\eta\cos\zeta\right]\right\}. \quad (78)$$

Bildet man weiter die über alle Elektronen eines Moleküls erstreckte Summe $\Sigma e\,(x\cos\xi + y\cos\eta + z\cos\zeta)$, wobei man φ, χ, ψ; ξ, η, ζ als konstant ansieht, so erhält man den Beitrag des Moleküls zu der gesuchten Polarisation. Um schliesslich diese selbst zu finden, hat man die Σ sämtlicher Moleküle in der Volumeinheit zu summieren. Hierbei treten ausser den Kategorien von Integralen, welche durch die Integrale unter (58) und (59) repräsentiert sind, noch Integrale von dem Schema $\int\cos\psi\cos\xi\cos\eta\,dN$ auf. Die Betrachtung der Determinante Δ auf S. 59, in die wir uns die von dem Zusatzglied 3. Grades $k_{123}\,\mathfrak{x}\,\mathfrak{y}\,\mathfrak{z}$ herrührenden Glieder aus den Gl. (76) eingefügt denken wollen, zeigt, dass, falls wir z. B. die Schwingungskomponente x bis auf Grössen 3. Grades in X_1, Y_1, Z_1 berechnen würden, in der Lösung die Produkte $X_1Y_1Z_1\mathfrak{X}_1$, $X_1^2Z_1\mathfrak{Y}_1$, $Y_1^2Z_1\mathfrak{Y}_1$, $Z_1^3\mathfrak{Y}_1$, $Y_1Z_1^2\mathfrak{Z}_1$, $X_1^2Y_1\mathfrak{Z}_1$, $Y_1^3\mathfrak{Z}_1$, $Y_1Z_1^2\mathfrak{Z}_1$ vorkämen. Dementsprechend würden nach der Multiplikation von x mit $\cos\xi$ in der Gleichung für die Polarisation der Volumeinheit folgende Gattungen von Integralen auftreten, welche in Anbetracht der Gleichberechtigung aller molekularen Orientierungen auch die von y und z herstammenden Integrale vertreten können:

$$\left.\begin{aligned}&\int\cos\varphi\cos\chi\cos\psi\cos^2\xi\,dN,\\&\int\cos^2\varphi\cos\psi\cos\xi\cos\eta\,dN,\\&\int\cos^3\psi\cos\xi\cos\eta\,dN.\end{aligned}\right\}\qquad(79)$$

Um $\int\cos\psi\cos\xi\cos\eta\,dN$ und die zuletzt genannten Integrale zu berechnen, setzen wir die Mittelwerte von $\cos^2\xi$ und $\cos\xi\cos\eta$ aus den Gl. (62) und (63) ein und beachten die Relationen (4) und (7). Wir erhalten so zunächst

$$\int \cos\psi \cos\xi \cos\eta \, dN =$$

$$\frac{N}{4\pi}(\cos^2\delta - \tfrac{1}{2}\sin^2\delta)\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\sin^3\varphi\cos\varphi\sin\vartheta\cos\vartheta\, d\varphi\, d\vartheta.$$

Da nun aber $\int_0^{2\pi}\sin\vartheta\cos\vartheta\, d\vartheta = 0$, so ist

$$\int \cos\psi\cos\xi\cos\eta\, dN = 0.$$

Aus dem gleichen Grunde verschwinden die Integrale $\int\cos\varphi\cos\chi\cos\psi\cos^2\xi\, dN$ und $\int\cos^2\varphi\cos\psi\cos\xi\cos\eta\, dN$.

Was das noch übrige Integral betrifft, so ist

$$\int\cos^3\psi\cos\xi\cos\eta\, dN =$$

$$\frac{N}{4\pi}(\cos^2\delta - \tfrac{1}{2}\sin^2\delta)\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\sin^5\varphi\cos\varphi\sin^3\vartheta\cos\vartheta\, d\varphi\, d\vartheta.$$

Auch dieses Integral ist Null, da

$$\int_0^{2\pi}\sin^3\vartheta\cos\vartheta\, d\vartheta = 0.$$

Aus den soeben gefundenen Integralwerten geht hervor, dass die Koeffizienten von E_1 und E_1^3 verschwinden. Infolgedessen bleibt die Proportionalität der elektrischen Doppelbrechung mit dem Quadrate der Feldstärke auch für azentrische Moleküle von rhombischer Symmetrie bestehen.

Aus Gl. (78) folgt unter Einsetzung der in (60), (65) und (66) angegebenen Integralwerte für die Polarisation der Volumeinheit:

$$\overline{A} = \mathfrak{E}_1 N\left\{\frac{\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3}{3} + \frac{E_1^2}{15}[(\cos^2\delta + 2\sin^2\delta)\,\Sigma_1 + (2\cos^2\delta - \sin^2\delta)\,\Sigma_2]\right\},$$

worin

$$\Sigma_1 = \sum e^2\left\{\frac{c_1^2}{\mathfrak{B}\mathfrak{C}}\left(\frac{1}{\mathfrak{B}}+\frac{1}{\mathfrak{C}}\right) + \frac{c_2^2}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}}\left(\frac{1}{\mathfrak{A}}+\frac{1}{\mathfrak{C}}\right) + \frac{c_3^2}{\mathfrak{A}\mathfrak{B}}\left(\frac{1}{\mathfrak{A}}+\frac{1}{\mathfrak{B}}\right)\right\},$$

$$\Sigma_2 = \sum \frac{e^2}{\mathfrak{A}\mathfrak{B}\mathfrak{C}}\left\{c_1c_2 + c_1c_3 + c_2c_3 + c(\mathfrak{A}+\mathfrak{B}+\mathfrak{C})\right\}. \qquad (80)$$

Für den ausserordentlichen und den ordentlichen Brechungsindex ergeben sich demnach bei Zugrundelegung des azentrischen Potentials 3. Ordnung von rhombischer Symmetrie, das in (74) angegeben ist, die Gleichungen

$$\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} = \frac{4\pi N}{9}\left\{\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\frac{E_1^2}{5}(\Sigma_1+2\Sigma_2)\right\},$$
$$\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} = \frac{4\pi N}{9}\left\{\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\frac{E_1^2}{5}(2\Sigma_1-\Sigma_2)\right\}.$$

Die daraus abgeleitete Gleichung für die relative Verzögerung lautet:

$$\frac{n_0(n_1-n_2)}{(n_0^2+2)^2} = \frac{2\pi N}{135}(3\Sigma_2-\Sigma_1)E_1^2; \qquad (81)$$

und für das Verhältnis der absoluten Verzögerungen erhält man:

$$\frac{n_1-n_0}{n_2-n_0} = \frac{\Sigma_1+2\Sigma_2}{2\Sigma_1-\Sigma_2}. \qquad (82)$$

Wie auf S. 69 bemerkt wurde, superponieren sich die Änderungen des Brechungsindex, welche von den Gliedern 3. und 4. Grades im Potential (73) herrühren. Um die durch das azentrische Potential 4. Ordnung von rhombischer Symmetrie bedingte Doppelbrechung zu finden, haben wir also die Superposition der relativen Verzögerungen in den Gleichungen (69) und (81) vorzunehmen. Superponieren wir in gleicher Weise die absoluten Verzögerungen, welche den Potentialen (47) und (74) entsprechen, so finden wir für ihr Verhältnis:

$$\frac{n_1-n_0}{n_2-n_0} = \frac{\Sigma_1+2\Sigma_2-(9S_{hhh}+S_{hii}+4S'_{hii})}{2\Sigma_1-\Sigma_2-(3S_{hhh}+2S_{hii}+2S'_{hii})}. \qquad (83)$$

Für unendlich lange Wellen, d. h. im Grenzfalle $\lim\omega = 0$, ist, wie auf S. 66 gesagt wurde, $\lim S_{hii} = 2\lim S'_{hii}$. Gleichzeitig wird $\mathfrak{A} = k_1$, $\mathfrak{B} = k_2$, $\mathfrak{C} = k_3$ und dafür

$$\lim\Sigma_1 = \lim\Sigma_2 = 2\sum\frac{e^4 k^2_{123}}{k_1 k_2 k_3}\left(\frac{1}{k_1 k_2}+\frac{1}{k_1 k_3}+\frac{1}{k_2 k_3}\right).$$

Daraus folgt

$$\frac{n_1 - n_0}{n_2 - n_0} = \frac{3\,\Sigma_1 - 9\,S_{hh} - 6\,S'_{hi}}{\Sigma_1 - 3\,S_{hh} - 2\,S'_{hi}} = 3,$$

wie im analogen Falle bei zentrischen Molekülen mit allgemeiner rhombischer Symmetrie. Während jedoch bei den zentrischen Molekülen das Verhältnis der absoluten Verzögerungen für sehr schwache ursprüngliche molekulare Anisotropie gleichfalls den Wert 3 annimmt, trifft dies bei den azentrischen Molekülen von rhombischer Symmetrie nicht zu. Setzt man nämlich in den Summen $k_1 = k_2 = k_3$, so dass $\mathfrak{A} = \mathfrak{B} = \mathfrak{C}$, ferner $c_1 = c_2 = c_3$ und $c = \frac{e^2 k_{123}}{k_1^3}$, sowie wiederum $S_{hi} = 2\,S'_{hi}$ wird, so folgt:

$$\Sigma_1 = 6 \sum \frac{e^4 k_{123}}{k_1^2 \mathfrak{A}^3},$$

$$\Sigma_2 = 3 \sum \frac{e^4 k_{123}}{k_1^2 \mathfrak{A}^2} \left(\frac{1}{\mathfrak{A}} + \frac{1}{k_1}\right).$$

Daraus ist ersichtlich, dass bei azentrischen Molekülen rhombische Symmetrie selbst bei schwacher Anisotropie erst für sehr langsame Schwingungen das Verhältnis der absoluten Verzögerungen in den Wert 3 übergeht.

§ 4. Lichtfortpflanzung in Medien mit azentrischen Molekülen von Rotationssymmetrie.

Nachdem wir bereits am Schluss von § 2 dieses Abschnitts die aus dem zentrischen »rhombischen« Potential (47) abgeleiteten Gleichungen auf den Fall zentrischer Moleküle mit Rotationssymmetrie spezialisiert haben, wollen wir nun auch den Fall azentrischer Moleküle mit eben solcher Symmetrie behandeln.

Wenn wir die frühere Annahme beibehalten, dass die Z-Achse die Rotationsachse des Moleküls ist, so lautet das einem azentrischen Molekül entsprechende quasielastische Potential in zweiter Annäherung:

$$\Phi = \tfrac{1}{2} k_1 (\xi^2 + \eta^2) + \tfrac{1}{2} k_3 \zeta^2 + k_{113} (\xi^2 + \eta^2) \zeta + \tfrac{1}{3} k_{333} \zeta^3 + \tfrac{1}{4} \{ k_{11} (\xi^2 + \eta^2)^2 + k_{33} \zeta^4 + 2 k_{13} (\xi^2 + \eta^2) \zeta^2 \}. \quad (84)$$

Wir nehmen also ausser den Ergänzungsgliedern 3. Grades in ξ, η, ζ, welche azentrischen Anteilen der quasielastischen Kraft entsprechen, auch Glieder 4. Grades, zu denen ein zentrisch-symmetrisches quasielastisches Feld gehört, in das Potential auf. Unser Ansatz stellt sich infolgedessen dar als eine Kombination des azentrischen Potentials 3. Ordnung

$$\Phi = \tfrac{1}{2} k_1 (\xi^2 + \eta^2) + \tfrac{1}{2} k_3 \zeta^2 + k_{113} (\xi^2 + \eta^2) \zeta + \tfrac{1}{3} k_{333} \zeta^3 \quad (85)$$

und des zentrischen Potentials in (71). Aus dem auf S. 69 erörterten Grunde, weil nämlich diejenigen Glieder in den Ausdrücken für die erzwungenen Schwingungskomponenten, welche gleichzeitig Parameter der Zusatzpotentiale 3. und 4. Grades enthalten, in den Komponenten X_1, Y_1, Z_1 des konstanten elektrischen Feldes E_1 mindestens vom 3. Grade sind, findet auch im vorliegenden Falle, wenn man bis auf Grössen 2. Grades in X_1, Y_1, Z_1 rechnet, Superposition statt. Man braucht daher analog wie bei den azentrischen Molekülen von rhombischer Symmetrie die Rechnung ausschliesslich auf Grund des Potentials 3. Ordnung (85) durchzuführen, um sodann erst die von dem Zusatzpotential 4. Grades herrührenden Beiträge, welche sich aus dem letzten Teil von § 2 entnehmen lassen, zu superponieren.

Aus dem Potential (85) leiten sich für die Eigenschwingungen eines Elektrons in dem konstanten Felde E_1 die Gleichungen ab:

$$\left.\begin{aligned} m\xi'' + k_1 \xi + 2 k_{113} \xi \zeta &= e X_1, \\ m\eta'' + k_1 \eta + 2 k_{113} \eta \zeta &= e Y_1, \\ m\zeta'' + k_3 \zeta + k_{113} (\xi^2 + \eta^2) + k_{333} \zeta^2 &= e Z_1. \end{aligned}\right\} \quad (86)$$

Folglich sind die Koordinaten der Gleichgewichtslage im Felde E_1 in erster Annäherung wieder die-

selben wie früher und in der von uns zu benutzenden 2. Näherung:

$$\mathfrak{x}_0 = \frac{e X_1}{k_1} - \frac{2 k_{113}}{k_1^2 k_3} e^2 X_1 Z_1,$$

$$\mathfrak{y}_0 = \frac{e Y_1}{k_2} - \frac{2 k_{113}}{k_1^2 k_3} e^2 Y_1 Z_1,$$

$$\mathfrak{z}_0 = \frac{e Z_1}{k_3} - \frac{k_{113}}{k_1^2 k_3} e^2 (X_1^2 + Y_1^2) - \frac{k_{333}}{k_3^3} e^2 Z_1^2.$$

Wenn die Eigenschwingungen des Elektrons auf seine neue Ruhelage bezogen werden, so treten an die Stelle von (86) die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} m\ddot{x} + (k_1 + 2 k_{113} \mathfrak{z}_0) x + 2 k_{113} \mathfrak{x}_0 z &= 0, \\ m\ddot{y} + (k_1 + 2 k_{113} \mathfrak{z}_0) y + 2 k_{113} \mathfrak{y}_0 z &= 0, \\ m\ddot{z} + (k_3 + 2 k_{333} \mathfrak{z}_0) z + 2 k_{113} (\mathfrak{x}_0 x + \mathfrak{y}_0 y) &= 0. \end{aligned}\right\}$$

Führt man für $\mathfrak{x}_0$, $\mathfrak{y}_0$, $\mathfrak{z}_0$ ihre bis auf Grössen 2. Ordnung genauen Näherungswerte ein und verwendet die Abkürzungen

$$c_{113} = \frac{e k_{113}}{k_1}, \quad c'_{113} = \frac{e k_{113}}{k_3}, \quad c_{333} = \frac{e k_{333}}{k_3}, \quad (87)$$

so ergeben sich für die Komponenten der erzwungenen Schwingungen die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \left(k_1 - m\omega^2 + 2 c'_{113} Z_1 - \frac{2 c_{113} c'_{113}}{k_1} (X_1^2 + Y_1^2) - \frac{2 c'^2_{113} c_{333}}{k_3} Z_1^2\right) x \\ + 2 \left(c_{113} X_1 - \frac{2 c_{113} c'_{113}}{k_1} X_1 Z_1\right) z = e\mathfrak{X}_1 \\ \left(k_1 - m\omega^2 + 2 c'_{113} Z_1 - \frac{2 c_{113} c'_{113}}{k_1} (X_1^2 + Y_1^2) - \frac{2 c'^2_{113} c_{333}}{k_3} Z_1^2\right) y \\ + 2 \left(c_{113} Y_1 - \frac{2 c_{113} c'_{113}}{k_1} Y_1 Z_1\right) z = e\mathfrak{Y}_1, \\ \left(k_3 - m\omega^2 + 2 c_{333} Z_1 - \frac{2 c_{113} c_{333}}{k_1} (X_1^2 + Y_1^2) - \frac{2 c^2_{333}}{k_3} Z_1^2\right) z \\ + 2 \left(c_{113} X_1 - \frac{2 c_{113} c'_{113}}{k_1} X_1 Z_1\right) x + 2 \left(c_{113} Y_1 - \frac{2 c_{113} c'_{113}}{k_1} Y_1 Z_1\right) y = e\mathfrak{Z}_1. \end{aligned}\right\}$$

Die Lösungen dieser Gleichungen lauten bis auf Glieder 2. Grades in X_1, Y_1, Z_1 genau, wenn man wieder für $k_1 - m\omega^2$ und $k_3 - m\omega^2$ kurz $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{C}$ schreibt:

$$\mathfrak{A}\,x = \Big\{1 - \frac{2}{\mathfrak{A}}\Big[c'_{113}Z_1 - \Big(\frac{c'_{113}}{k_1} + \frac{2\,c_{113}}{\mathfrak{C}}\Big)c_{113}X_1^2 - \frac{c_{113}\,c'_{113}}{k_1\,\mathfrak{A}}Y_1^2$$
$$- \Big(\frac{c_{333}}{k_3} + \frac{2\,c'_{113}}{\mathfrak{A}}\Big)c'_{113}Z_1^2\Big]\Big\}\cdot e\mathfrak{X}_1 + \frac{4\,c^2_{113}}{\mathfrak{A}\,\mathfrak{C}}X_1Y_1\cdot e\mathfrak{Y}_1$$
$$- \frac{2\,c_{113}}{\mathfrak{C}}\Big[1 - 2\Big(\frac{c'_{113}}{k_1} + \frac{c'_{113}}{\mathfrak{A}} + \frac{c_{333}}{\mathfrak{C}}\Big)Z_1^2\Big]X_1\cdot e\mathfrak{Z}_1;$$

$\mathfrak{A}\,y$ ist analog, d. h. es wird aus $\mathfrak{A}\,x$ durch Vertauschung von X_1 mit Y_1 und von $\mathfrak{X}_1$ mit $\mathfrak{Y}_1$ erhalten;

$$\mathfrak{C}\,z = \Big\{1 - \frac{2}{\mathfrak{C}}\Big[c_{333}Z_1 - \Big(\frac{c_{333}}{k_1} + \frac{2\,c_{113}}{\mathfrak{A}}\Big)c_{113}\Big(X_1^2 + Y_1^2\Big) - \Big(\frac{1}{k_3} + \frac{2}{\mathfrak{C}}\Big)c^2_{333}Z_1^2\Big]\Big\}\cdot e\mathfrak{Z}_1$$
$$- \frac{2\,c_{113}}{\mathfrak{A}}\Big[1 - 2\Big(\frac{c'_{113}}{k_1} + \frac{c'_{113}}{\mathfrak{A}} + \frac{c_{333}}{\mathfrak{C}}\Big)Z_1\Big]\cdot e\Big(X_1\mathfrak{X}_1 + Y_1\mathfrak{Y}_1\Big).$$

Daraus folgt zunächst die Projektion des durch das betrachtete Elektron hervorgerufenen Moments auf die Richtung von $\mathfrak{E}_1$, nämlich $e\,(x\cos\xi + y\cos\eta + z\cos\zeta)$.

Dann summiert man über die Elektronen eines Moleküls und ferner, um die Polarisation der Volumeinheit zu erhalten, über die Moleküle in der Volumeinheit. Unter Beachtung der Gl. (48) und (52) und mit Rücksicht darauf, dass bei isotroper Orientierungsverteilung gleichartig gebaute Integrale über sämtliche Moleküle der Volumeinheit einander gleich sind, also z. B. $\int\cos\psi\cos^2\xi\,dN = \int\cos\psi\cos^2\eta\,dN$ oder $\int\cos\varphi\cos\chi\cos\xi\cos\eta\,dN = \int\cos\chi\cos\psi\cos\eta\cos\zeta\,dN$, kann man für die gesuchte Polarisation schreiben:

$$A^* = \mathfrak{E}_1\Big\{(2\sigma_1 + \sigma_3)\int\cos^2\xi\,dN - 2E_1\Big[2\sum\frac{e^2\,c'_{113}}{\mathfrak{A}^2}\int\cos\psi\cos^2\xi\,dN$$
$$+ \sum\frac{e^2\,c_{333}}{\mathfrak{C}^2}\int\cos\psi\cos^2\zeta\,dN + 4\sum\frac{e^2\,c_{113}}{\mathfrak{A}\,\mathfrak{C}}\int\cos\varphi\cos\xi\cos\zeta\,dN\Big]$$
$$+ 4E_1^2\Big[\sum e^2\Big\{\frac{2\,c_{113}}{\mathfrak{A}^2}\Big(\frac{c'_{113}}{2\,k_1} + \frac{c_{113}}{\mathfrak{C}}\Big) + \frac{c^2_{333}}{\mathfrak{C}^2}\Big(\frac{1}{2\,k_3} + \frac{1}{\mathfrak{C}}\Big)\Big\}\int\cos^2\varphi\cos^2\xi\,dN$$
$$+ \sum e^2\Big\{\frac{c_{113}\,c'_{113}}{k_1\,\mathfrak{A}^2} + \frac{c'_{113}}{\mathfrak{A}^2}\Big(\frac{c_{333}}{k_3} + \frac{2\,c'_{113}}{\mathfrak{A}}\Big) + \frac{c_{113}}{\mathfrak{C}_2}\Big(\frac{c_{333}}{k_1} + \frac{2\,c_{113}}{\mathfrak{A}}\Big)\Big\}\int\cos^2\chi\cos^2\xi\,dN$$
$$+ 2\sum e^2\Big\{\frac{c^2_{113}}{\mathfrak{A}^2\,\mathfrak{C}} + \frac{2\,c_{113}}{\mathfrak{A}\,\mathfrak{C}}\Big(\frac{c'_{113}}{k_1} + \frac{c'_{113}}{\mathfrak{A}} + \frac{c_{333}}{\mathfrak{C}}\Big)\Big\}\int\cos\varphi\cos\chi\cos\xi\cos\eta\,dN\Big]\Big\}.$$

Neben den aus den Gl. (60), (64), (65) und (66) bekannten Integralen kommen in der letzten Gleichung noch vor:

$$\int \cos\psi \cos^2\xi \, dN, \quad \int \cos\psi \cos^2\zeta \, dN, \quad \int \cos\varphi \cos\xi \cos\zeta \, dN.$$

Verwendet man den in (62) angegebenen Mittelwert von $\cos^2\xi$ und beachtet, dass

$$\int_0^{2\pi} \sin\vartheta \, d\vartheta = 0$$

ist, dann findet man:

$$\int \cos\psi \cos^2\xi \, dN = 0.$$

Statt des zweiten Integrals können wir in Anbetracht der isotropen Orientierungsverteilung auch $\int \cos\varphi \cos^2\xi \, dN$ berechnen. Dieses Integral ist ebenfalls Null, da

$$\int_0^{\pi} \sin\varphi \cos^3\varphi \, d\varphi = \int_0^{\pi} \sin^3\varphi \cos\varphi \, d\varphi = 0.$$

Statt des dritten Integrals betrachten wir

$$\int \cos\varphi \cos\xi \cos\eta \, dN$$

um den Mittelwert von $\cos\xi \cos\eta$ aus Gl. (63) benutzen zu können. Infolge von

$$\int_0^{2\pi} \cos\vartheta \, d\vartheta = 0$$

ergibt sich:

$$\int \cos\varphi \cos\xi \cos\eta \, dN = 0.$$

Daraus geht hervor, dass auch im Falle azentrischer Moleküle mit Rotationssymmetrie der Faktor von E_1 in der Gleichung für die Polarisation durch die Lichtwelle verschwindet. Gleiches lässt sich in analoger Weise, wie es bei den azentrischen Molekülen von rhombischer Symmetrie auf S. 71 geschehen ist, für den Faktor von E_1^3 nachweisen, der erscheinen würde, falls man die erzwungenen Schwingungskom-

ponenten x, y, z auf Grund des Potentials 4. Ordnung in (84) bis auf Glieder 3. Grades in X_1, Y_1, Z_1 berechnen würde.

Indem man für die Integrale ihre Werte setzt und sich folgender Abkürzungen bedient:

$$\mathfrak{S}_1 = \sum e^2 \left\{ \frac{2\,c_{113}}{\mathfrak{A}^2}\left(\frac{c'_{113}}{2\,k_1}+\frac{c_{113}}{\mathfrak{C}}\right)+\frac{c^2_{333}}{\mathfrak{C}^2}\left(\frac{1}{2\,k_3}+\frac{1}{\mathfrak{C}}\right)\right\},$$

$$\mathfrak{S}_2 = \sum e^2 \left\{ \frac{c_{113}\,c'_{113}}{k_1\,\mathfrak{A}^2}+\frac{c'_{113}}{\mathfrak{A}^2}\left(\frac{c_{333}}{k_3}+\frac{2\,c'_{113}}{\mathfrak{A}}\right)+\frac{c_{113}}{\mathfrak{C}^2}\left(\frac{c_{333}}{k_1}+\frac{2\,c_{113}}{\mathfrak{A}}\right)\right\}, \quad (88)$$

$$\mathfrak{S}_3 = \sum e^2 \left\{ \frac{c^2_{113}}{\mathfrak{A}^2\,\mathfrak{C}}+\frac{2\,c_{113}}{\mathfrak{A}\,\mathfrak{C}}\left(\frac{c'_{113}}{k_1}+\frac{c'_{113}}{\mathfrak{A}}+\frac{c_{333}}{\mathfrak{C}}\right)\right\},$$

erhält man für die Polarisation A* die Gleichung:

$$A^* = \mathfrak{C}_1\,N\left\{\frac{2\,\sigma_1+\sigma_3}{3}+\frac{4}{15}E_1^2\left[(3\,\mathfrak{S}_1+\mathfrak{S}_2+2\,\mathfrak{S}_3)\cos^2\delta+(\mathfrak{S}_1+2\,\mathfrak{S}_2-\mathfrak{S}_3)\sin^2\delta\right]\right\}.$$

Daraus lassen sich die Gleichungen für die relative und die absoluten Verzögerungen folgern. Für erstere erhält man:

$$\frac{n_0\,(n_1-n_2)}{(n_0^2+2)^2} = \frac{8\,\pi\,N}{135}(2\,\mathfrak{S}_1-\mathfrak{S}_2+3\,\mathfrak{S}_3)\,E_1^2.$$

Um aus dieser sich auf das Potential 3. Ordnung (85) gründenden Gleichung die auf das allgemeine Potential mit Rotationssymmetrie (84) bezügliche zu finden, hat man die Gleichung (69) zu superponieren und dabei die betreffenden Summen aus (72) zu entnehmen.

Für das Verhältnis der absoluten Verzögerungen ergibt das Potential 3. Ordnung:

$$\frac{n_1-n_0}{n_2-n_0} = \frac{3\,\mathfrak{S}_1+\mathfrak{S}_2+2\,\mathfrak{S}_3}{\mathfrak{S}_1+2\,\mathfrak{S}_2-\mathfrak{S}_3}.$$

Werden die aus den Gl. (68) für das Potential 4. Ordnung mit Rotationssymmetrie resultierenden absoluten Verzögerungen superponiert, so führt dies zu dem Verhältnis:

$$\frac{n_1-n_0}{n_2-n_0} = \frac{3\,\mathfrak{S}_1+\mathfrak{S}_2+2\,\mathfrak{S}_3-\frac{9}{4}S^*_{hh}-\frac{1}{4}S^*_{hi}-S'^*_{hi}}{\mathfrak{S}_1+2\,\mathfrak{S}_2-\mathfrak{S}_3-\frac{3}{4}S^*_{hh}-\frac{1}{2}S^*_{hi}+\frac{1}{2}S'^*_{hi}}. \quad (89)$$

Im Falle $\lim \omega = 0$ wird

$$\mathfrak{S}_2 = \mathfrak{S}_3 = \sum \frac{e^4 k_{113}}{k_1^2 k_3} \left(\frac{k_{113}}{k_1^2} + \frac{4 k_{113}}{k_1 k_3} + \frac{2 k_{333}}{k_3^2} \right),$$

und ausserdem ist nach dem auf S. 66 Gesagten $\lim S^*_{hi} = 2 \lim S'^*_{hi}$. Infolgedessen ergibt sich auch bei azentrischen Molekülen mit Rotationssymmetrie für unendlich lange Wellen $n_1 - n_0 = 3 (n_2 - n_0)$.

Ist die molekulare Anisotropie so schwach, dass die quasielastischen Parameter k_1 und k_3 in den Summen $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$, $\mathfrak{S}_3$ einander gleichgesetzt werden können und somit $\mathfrak{A} = \mathfrak{C}$, $c_{113} = c'_{113}$, $c_{333} = \frac{e k_{123}}{k_1}$ wird, so folgt:

$$\mathfrak{S}_2 = \sum \frac{e^4 k_{123}}{k_1^2 \mathfrak{A}^2} \left\{ k_{123} \left(\frac{4}{\mathfrak{A}} + \frac{1}{k_1} \right) + \frac{2 k_{333}}{k_1} \right\},$$

$$\mathfrak{S}_3 = \sum \frac{e^3 k_{123}}{k_1^2 \mathfrak{A}^2} \left\{ k_{123} \left(\frac{3}{\mathfrak{A}} + \frac{2}{k_1} \right) + \frac{2 k_{333}}{\mathfrak{A}} \right\}.$$

Zwar ist auch in diesem Falle wieder $S^*_{hi} = 2 S'^*_{hi}$; da jedoch $\mathfrak{S}_2 \neq \mathfrak{S}_3$, so ist das Verhältnis der absoluten Verzögerungen von 3 verschieden; erst bei sehr langsamen Schwingungen, wo $\mathfrak{A} = k_1$ wird, geht es in diesen Wert über. Das gleiche gilt, wie wir gezeigt haben, für die azentrischen Moleküle mit rhombischer Symmetrie. Ein analoges abweichendes Verhalten von den zentrischen Molekülen zeigen die azentrischen übrigens auch in bezug auf die relative Verzögerung. Während für erstere, wie auf S. 65 gezeigt wurde, im Falle sehr schwacher Anisotropie und nur einer Elektronenart das Havelocksche Dispersionsgesetz gilt, trifft dies nach der auf entsprechende Weise vorgenommenen Prüfung für die azentrischen Moleküle von rhombischer und Rotationssymmetrie nicht zu.

Schluss.

Der I. Abschnitt unserer Arbeit enthält die Verallgemeinerung der Langevinschen Theorie der elektrischen (Kerrschen) und magnetischen Doppelbrechung in Flüssigkeiten. Wir legen die Annahme zugrunde, dass die Moleküle in elektrischer, magnetischer und optischer Beziehung die Anisotropie von dreiachsigen Ellipsoiden besitzen. Bei der Rechnung wird zwar Koinzidenz der betreffenden Hauptachsensysteme angenommen, doch bedingt dies keine Spezialisierung der Resultate gegenüber dem allgemeinsten Falle (vgl. Anmerkung S. 33).

Nur das konstante (langsam veränderliche) elektrische oder magnetische Feld, nicht aber das elektrische Feld der Lichtwelle soll orientierend auf die Moleküle wirken. Die Verteilung der molekularen Orientierungen im elektrischen oder magnetischen Felde wird auf Grund des Boltzmannschen Energieverteilungsgesetzes (S. 18) berechnet. Im übrigen wird die Lorentzsche Dispersionstheorie benutzt.

Für die Konstanten B und B′ des empirischen (Kerrschen) Gesetzes der elektrischen bezw. magnetischen Doppelbrechung ergeben sich die Formeln (39) und (40):

$$B = \frac{(K-1)(K+2)(n_0^2-1)(n_0^2+2)}{240\pi R c T \lambda n_0} \sum \delta \delta^0,$$

$$B' = \frac{\varkappa'(n_0^2-1)(n_0^2+2)}{20 R c T \lambda n_0} \sum \Delta \delta^0,$$

worin die Σ den Einfluss der elektrischen bezw. magnetischen, sowie der optischen Anisotropie des Moleküls repräsentieren (vgl. § 6). Berechnet man $\Sigma \delta \delta^0$ und $\Sigma \Delta \delta^0$ für Flüssigkeiten, welche der Maxwellschen Relation $n_0^2 = K$ genügen, so müssen sich dafür nach der Definition der Grössen δ und Δ absolute Werte unter 2 bezw. 3 ergeben. Dieser nume-

rischen Prüfung zufolge ist die molekulare Orientierungstheorie z. B. auf Schwefelkohlenstoff und Benzol zulässig. Nach unserer Theorie ist die Dielektrizitätskonstante K eine quadratische Funktion der elektrischen Feldstärke; jedoch lässt sich zeigen, dass z. B. bei Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff diese Abhängigkeit nicht merklich ist (S. 25). Entsprechendes gilt für die diamagnetische Suszeptibilität $\varkappa'$.

Hohe Dielektrizitätskonstanten bedingen grosse (Kerrsche) Konstanten B, wofür die Erfahrung ziemlich viele Beispiele bietet.

Vorausgesetzt, dass $\Sigma \delta \delta^0$ nnd $\Sigma \Delta \delta^0$ von der Temperatur unabhängig sind, nehmen B und B' mit steigender Temperatur rascher ab als im umgekehrten Verhältnis zur absoluten Temperatur. Die bisherigen Beobachtungen ergeben eine erhebliche Abnahme der Konstanten mit steigender Temperatur, reichen jedoch zu einer quantitativen Prüfung nicht aus.

Für die Abhängigkeit der ausserordentlichen Lichtgeschwindigkeit von der Richtung besteht in sehr grosser Annäherung dasselbe Gesetz wie bei einem optisch einachsigen Kristall, dessen Achse in der Richtung des konstanten elektrischen Feldes E bezw. des Magnetfeldes H liegt.

In dem besondern Fall schwacher optischer Anisotropie des Moleküls und einer einzigen Elektronenart gilt für die Dispersion der Doppelbrechung die Havelocksche Formel:

$$\frac{n_0 (n_1 - n_2)}{(n_0^2 - 1)^2} = \text{const.};$$

diese Relation ist also nicht notwendig an die Havelocksche Hypothese von der anisotropen Anordnung isotroper Moleküle geknüpft.

Die paramagnetischen Flüssigkeiten, deren Moleküle nach Langevins Theorie des Paramagnetismus ursprüngliche magnetische Momente besitzen,

ausserdem aber im Magnetfeld diamagnetische Momente bekommen, müssen bei genügend starker optischer Anisotropie magnetische Doppelbrechung von derselben Art wie die diamagnetischen zeigen (§ 8). Die Trennung des rein paramagnetischen von dem diamagnetischen Beitrag zur Doppelbrechung ist bis jetzt nicht möglich. Das Analoge gilt für den Fall permanenter elektrischer Momente.

Für das theoretisch sehr wichtige Verhältnis der absoluten Verzögerungen der ausserordentlichen und ordentlichen Welle findet man, soweit dasselbe nur von der molekularen Orientierung abhängt, d. h. bei Nichtbeachtung der Elektro- bezw. Magnetostriktion,

$$\frac{n_1 - n_0}{n_2 - n_0} = -2.$$

Dieses Verhältnis ist nicht nur unabhängig von dem Grade der molekularen Anisotropie, sondern ist auch nicht an das von uns benutzte Boltzmannsche Verteilungsgesetz gebunden, vielmehr ist obiger Wert überhaupt der Doppelbrechung, welche auf molekularer Orientierung beruht, eigentümlich, vorausgesetzt, dass die Moleküle den Oszillationen der Lichtwelle nicht folgen können.

Im II. Abschnitt wird die von Voigt bisher nur für isotrope Moleküle gegebene Elektronentheorie der elektrischen Doppelbrechung verallgemeinert. Es wird zuerst (§ 2) der Fall zentrischer Moleküle von rhombischer Symmetrie behandelt und danach werden die Resultate auf Moleküle von Rotationssymmetrie spezialisiert. Ferner wird die Lichtfortpflanzung in Medien mit azentrischen Molekülen von entsprechenden Symmetriegraden untersucht; § 3 bezieht sich auf Moleküle von rhombischer, § 4 auf solche von Rotationssymmetrie.

Infolge der gleichartigen Behandlung des elektrostatischen Feldes und des elektrischen Feldes der

Lichtwelle wird wie allgemein in der Theorie der elektrischen Doppelbrechung von Pockels, die lediglich von der Annahme einer quadratischen Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Feldstärke ausgeht, so hier im Grenzfalle unendlich langer Wellen $n_1 - n_0 = 3\,(n_2 - n_0)$. Dies gilt sowohl für die zentrischen als auch für die azentrischen Moleküle. Bei schwacher ursprünglicher Anisotropie der zentrischen Moleküle (k_1, k_2, k_3 wenig voneinander verschieden) wird, wie in dem von Voigt betrachteten Fall ursprünglich isotroper Moleküle, in der verallgemeinerten Theorie ebenfalls $n_1 - n_0 = 3\,(n_2 - n_0)$. Dies trifft jedoch bei den azentrischen Molekülen nicht zu (ausgenommen im Falle $\lim \omega = 0$). Unter denselben speziellen Bedingungen wie in der molekularen Orientierungstheorie gilt bei den zentrischen Molekülen auch in der verallgemeinerten Voigtschen Theorie die Havelocksche Formel, nicht aber bei den azentrischen Molekülen.

Für die experimentelle Prüfung der Theorien der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung ist also das Verhältnis der absoluten Verzögerungen von ausschlaggebender Bedeutung. Dies gilt insbesondere von der Entscheidung zwischen den beiden Theorien der elektrischen Doppelbrechung, weil hierfür der in der Voigtschen Theorie unbestimmt bleibende Temperatureinfluss nicht herangezogen werden kann. Das Verhältnis der absoluten Verzögerungen, wie es die Messungen liefern, ist aber von der Elektro- bezw. Magnetostriktion beeinflusst. Berechnet man erstere unter Anwendung der Lorentzschen Formeln:

$$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{N} = \text{const.}, \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{N} = \text{const.},$$

so ergeben sich z. B. bei Schwefelkohlenstoff die Änderungen des Brechungsindex durch die Elektrostriktion und durch die molekulare Orientierung von

derselben Grössenordnung (I, § 7). Gleiches gilt für die Magnetostriktion. Demnach hat man bei der Vergleichung der Theorien mit den Messungen der absoluten Verzögerungen die Elektro- und Magnetostriktion zu berücksichtigen, was nachträglich bei den vorliegenden Beobachtungen nicht möglich ist. Es ist daher wünschenswert, Messungen anzustellen, bei denen sich Elektro- und Magnetostriktion exakt in Rechnung ziehen lassen. Wenn dies geschieht, so lässt sich zunächst einmal entscheiden, ob etwa ausschliesslich molekulare Orientierung stattfindet. Falls sich nämlich nach Ausschaltung der Elektro- bezw. Magnetostriktion das Verhältnis der absoluten Verzögerungen zu — 2 ergibt, so würde die molekulare Orientierungstheorie für sich allein ausreichen. Sollte sich bei der elektrischen Doppelbrechung der Wert 3 ergeben, so würde man insofern mit der einfachen Voigtschen Annahme isotroper Moleküle auskommen; andernfalls kommt die verallgemeinerte Voigtsche Theorie oder aber ihre Kombination mit der Orientierungstheorie in Betracht. Diese Kombination erfolgt einfach durch Superposition der Änderungen, welche die Brechungsindizes im elektrischen Felde nach diesen beiden Theorien einzeln erleiden.

Am Schlusse dieser Dissertation möchte ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Pockels, der mir das Thema derselben vorgeschlagen hat und mir bei dessen Bearbeitung mit seinem Rate gütigst zur Seite gestanden ist, meinen tiefempfundenen Dank aussprechen.

Vita.

Der Verfasser vorliegender Dissertation, Albert Hermann Karl Enderle, katholischer Konfession, ist am 27. Februar 1886 in Pforzheim als Sohn des Bijouteriefabrikanten Albert Enderle geboren. Nach dem Besuche der Pforzheimer Oberrealschule und nach Ablegung der Ergänzungsreifeprüfung im Lateinischen widmete er sich vom Herbst 1904 ab an den drei badischen Hochschulen dem Studium der Mathematik und der Naturwissenschaften. Dabei besuchte er die Vorlesungen bezw. Übungen folgender Herren Professoren:

in Freiburg: Himstedt, Joh. Kœnigsberger, Loewy, Lüroth, Stickelberger, Trautz;

in Heidelberg: Curtius, Köhler, L. Kœnigsberger, Lenard, Pockels, Quincke, Rosenbusch, Salomon;

in Karlsruhe: Haber, Hennings, Klein, Krazer, May, Nüsslin, Paulcke, Schleiermacher, Schur.

Der Verfasser möchte hiermit seinen verehrten Lehrern seinen ergebensten Dank abstatten.

Nach dem im Frühjahre 1909 bestandenen badischen Staatsexamen war er zunächst am Realgymnasium in Mannheim und an der Oberrealschule in Heidelberg tätig und wirkt seit 1. Oktober 1911 an der Lessingschule (Realgymnasium mit Realschule) in Mannheim.